

KR

(11) Publication number (Patent number): 90008331

(21) Application number: 87700545

(51) Int. Cl C08F 8 /42

(51) Int. Cl C08F 297 /02

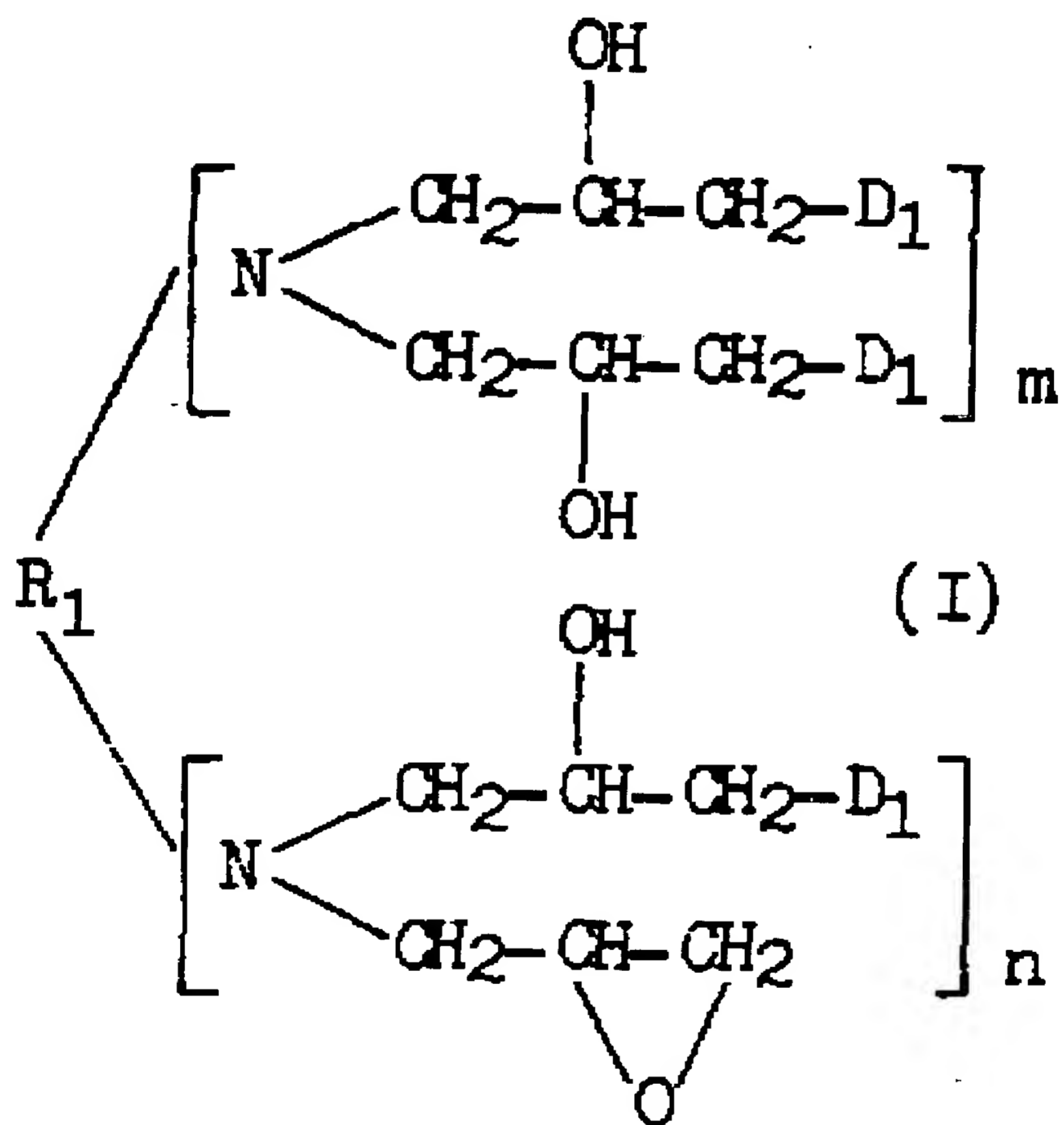
RUBBER COMPOSITION CONTAINING DIENE  
POLYMERS

(22) Date of filing: 19870625

(57) Abstract:

Diene polymer of formula (I) has wt. average molecular wt. determined by GPC of 10,000-1,000,000 where  $\text{P}$  is a diene polymer bonded via a C-C linkage, R is an organic gp. of  $\text{C}_{1-20}$  atoms free from active H or Si cpd., M is 0 or an integer of form 1-6, and n is 0 or an integer from 1-6, and when m is 1 or more n= 0, and when n is 2 or more, m= 0. (I) is used as vulcanisation use rubber compsn. suitable for tyre applications, stiffeners for high impact polystyrene etc.

52



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> (11) 등록번호 특1990-0008331  
C08F 8 /42 (24) 등록일자 1990년11월15일  
C08F 297 /02

(21) 출원번호	특1987-0700545	(65) 공개번호	특1987-0700647
(22) 출원일자	1987년06월25일	(43) 공개일자	1987년12월30일
(86) 국제출원번호	PCT/JP 87/000159	(87) 국제공개번호	WO 87/05610
(86) 국제출원일자	1987년03월13일	(87) 국제공개일자	1987년09월24일

(30) 우선권주장	61-53786 1986년03월13일 일본(JP) 61-53787 1986년03월13일 일본(JP)
(73) 특허권자	아사히 가세이 고오교 가부시끼가이시 요미야마 아끼라 일본국 오오사까후 오오사까시 기다꾸 도지마하마 1쵸메 2-6
(72) 발명자	기따가와 유이찌 일본국 가나가와 227 요코하마시 미도리꾸 아오바다이 1-11-1 도루후 아오바다이 4-30-4 하토리 야스오 일본국 가나가와 241 요코하마시 아사히꾸 와카바다이 4-14-203 사이토 아끼라 일본국 가나가와 251 후지사와시 쓰지도 모토마찌 2-10-35
(74) 대리인	이준구, 윤동열

심사관 : 양영환  
(특자공보 제2101호)

(54) 디엔계 중합체와 그 제조 방법 및 이를 함유하는 고무 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

디엔계 중합체와 그 제조 방법 및 이를 함유하는 고무 조성물

[발명의 상세한 설명]

기술 분야

본 발명은, 가공성, 강도 및 탄성 등의 성능이 개량되고, 그리고 가공시에 유해한 부식성 물질을 발생하지 않는 등의 뛰어난 특징을 갖는 커플링 된 디엔계 중합체에 관한 것이다. 이 디엔계 중합체가 공역 디엔호모 중합체 또는 공역 디엔과 방향족 비닐 화합물과의 공중합체인 경우에는 일반적으로 고무 용도에 사용되며, 배합 혼련시에 있어서의 가공성이 뛰어나며, 그리고 가황물의 인장 강도, 반발 탄성, 발열성 등에 뛰어난, 타이머 트렛을 중심으로 하는, 타이머 용도에 적합하

게 사용된다. 또 본 발명의 디엔계 중합체는, 무니정도임에도 불구하고, 저용액 정도를 나타내는 고무이므로 하이 임팩트 폴리스틸렌(HIPS)용으로 사용하는 경우에는 장치 부식성이 없음과 동시에 뛰어난 내충격성 배합용 고무로 된다. 또한, 본 발명의 디엔계중합체가 공역 디엔과 방향족 비닐의 블록 공중합체인 경우에는, 열가소성 탄성체로 하여도, 또 열가소성수지로 하여도, 뛰어난 유동특성을 나타내어 인장 강도, 내충격성 등의 성능 균형에 뛰어난 중합체로 된다.

## 종래의 기술

유기 용매 중에 있어, 유리 리튬 촉매의 존재하에 중합한 디엔계 활성 중합체에 커플링제를 반응시켜서 분자량을 증대시킨 디엔계 중합체를 얻는 방법은 종래부터 알려져 있다.

예를 들면, 디엔계 활성 중합체에 커플링제로서 테트라 클로로 주석 등의 폴리할로겐화 주석 화합물을 반응시키는 방법[예를 들면 미국 특허 제 3393182호 명세서(일본 특공소 44-4966호 공보)참조]이 제안되어있는데, 이 방법에서는 커플링한 폴리머가 브레이크 다운하여 분자량이 저하하기 쉬우므로 폴리머의 성능이 떨어지는 문제가 있었다. 또 테트라 클로로 실란 등의 폴리 할로겐화 규소 화합물을 반응시키는 방법[예를 들면 미국 특허 제 3281383호 명세서(일본 특공소 49-36957호 공보) 및 일본 특개소 54-15994호 공보 참조]에 대하여는, 이 방법에는 주석 같지는 않으나 커플링한 폴리머가 브레이크 다운하여 분자량이 저하하기 쉬우므로 폴리머의 성능이 떨어지는 문제가 있었다. 또한 1,3,5-트리(브로모 메틸)벤젠 등의 폴리할로겐치환 탄화수소(예를 들면 일본 특공소 49-36957호 고보 및 미국 특허 제 3078254 명세서 참조)도 제안되어있으나, 이들은 커플링 효율이 낮고, 균일하게 분자량이 올라가지 못하므로 성능이 떨어지는 문제가 있었다. 이와 같이, 종래 기술은 각각 문제가 있고, 또 이들 폴리 할로겐 화합물은 공통으로 폴리머 중에 염소이온을 함유하므로 사상 공정, 가공 공정 및 최종 용도에 있어, 중합체 중에 잔존하는 할로겐에 기인한다고 간주되는 부식성을 가지며, 특히 철, 알루미늄에 대하여 악 영향이 있으므로 문제로 되어 있다.

그러므로, 할로겐계의 커플링제 이외의 커플링제도 여러가지 제안되어 있다. 그 하나인, 아디핀산 디에틸등의 폴리카르본산 에스테르류를 반응시키는 방법[예를 들면, 미국 특허 제 3594452호(일본특공소 47-14132호 공보)참조]도, 커플링 효율이 낮고, 균일하게 분자량이 올라가지 못하므로, 중합체의 성능이 떨어지며, 또한 반응에 의하여 생성하는 알코올을 제거할 필요가 있는 등의 문제가 있다. 또, 에폭시화 액체 폴리 부타디엔, 에폭시화 식물유등의 폴리에폭시 화합물을 반응시키는 방법[예를 들면, 미국 특허 제 3281383호 명세서(일본 특공소 49-36957호 공보)참조]도, 제안되어 있으나, 균일한 커플링이 행해지지 못하여 얻어지는 중합체의 성능은 충분한 것이 못되었다. 이 밖에, 폴리 이소시아네이트, 폴리이민, 폴리알데히드, 폴리케톤, 폴리카르본산 무수물 등도 제안되어 있으나, 모두 화합물이 불안정하거나 커플링 효율이 낮은 등으로 인하여 실용상 문제가 있었다.

또한, 본 발명의 주요한 이용 분야인, 타이어용 고무의 분야에 있어서는, 근년에 모우터리제이션의 발달에 의하여, 많은 종류의 자동차가 제조되고, 이들에게 장착되는 자동차용 타이어도 자동차의 종류, 사용용도, 사용자의 기호 등의 이유에 따라서 다양화가 진전하고 있다. 또 성에너지의 면으로서는 자동차 타이어에 저연료비성이 요구되며, 한편, 자동차의 안전성, 공해 방지의 입장에서는 타이어의 브레이크 성능의 향상, 소음의 저하 등이 요구되는 등, 사회의 많은 입장으로 부터 타이어에 대하여 여러가지의 요망이 제시되어있다.

이와 같은 요망에 대하여, 타이어의 성능을 향상하고, 각종 용도에 최적화 하는 방법으로서는 타이어의 형상이나 구조, 타이어트렛에 사용하는 고무 조성물의 배합비의 최적화, 타이어 트렛에 사용하는, 원료 고무의 폴리머 구조의 개량, 원료 고무의 조합의 최적화 등의 수단이 취해지고 있다.

예를 들면, 저연료비 타이어용에는 조성물 전체의 히스테리시스로스 저감을 위하여, 비교적 카본 블랙 및 고무용 신전유의 충전량이 적은 배합 조성이 사용됨이 일반적이다. 또한 저연료비 타이어용의 고무 조성물의 굴림 저항 성능과

젯스키드 저항(젖은 노면에서의 제동 성능)을 발란스 시키기 위하여 개량된, 원료 고무를 사용하는 방법으로서, 예를 들면, 일본 특개소 57-55912호 공보에는, 고비닐 함유량으로서 주석과 같은 특정한 화합물에 의하여 분기한 스티렌-부타디엔 공중합체를 사용하는 방법이 기재되고, 또 일본 특개소 59-117514호 공보(서독 특허 제 3315525호 명세서)에는, 중합체 연쇄의 말단에 벤조 메논류를 부가시킨 공역 디엔 중합체를 사용하는 방법이 기재되어 있다.

그러나, 이와같은 개량 중합체를 카본 블랙 등의 충전량이 약간 적은 배합 조성으로 사용할 경우에 있어서는, 배합물의 가공성이 꼭 우수하지 못한 점, 이 가황물을 타이어 트렛에 사용한 경우의 내마모성이나 인열 강도가 떨어지며, 또 승차감이 나쁜 등의 문제가 있으므로, 이 개량이 요구되고 있다. 이점들을 개량하도록 고무용 신전유와 카본 블랙을 증량한 배합 조성으로 하면 굴림 저항 성능이 크게 악화하여 폴리머 개량의 효과를 수득하기 힘든 문제가 있었다.

또한, 조종 안정성이나 뽕스키드 특성이 중요한, 고성능 타이어의 용도에 있어서는 일반적으로, 카본 블랙 및 고무용 신전유의 충전량이 많은 배합 조성으로 사용됨이 많으며, 이 용도의 원료 고무로서는, 일본특개소 55-60539호, 동 특개소 57-10293호, 동 특개소 58-1734호 등에 나타내 있는 비교적 유리 전이 온도가 높은, 스티렌-부타디엔 공중합체 고무 등을 사용하며, 배합 혼련을 용이하게 하기 위하여 고무에 미리 신전유를 혼합한 오일 마스터 배치(유전 고무)로서 사용하는 경우가 많다. 이와 같은 고성능 타이어 용도에 있어서는 고무용 신전유가 많이 사용되므로 고무 배합물이 혼련시나 압출 성형시의 공정에서 여러곳에 정착하기 쉬우므로, 트러블 발생의 원인으로 되기 쉬우며, 또 트렛으로 한 경우의 발열성이 나쁜 등의 문제가 있었다.

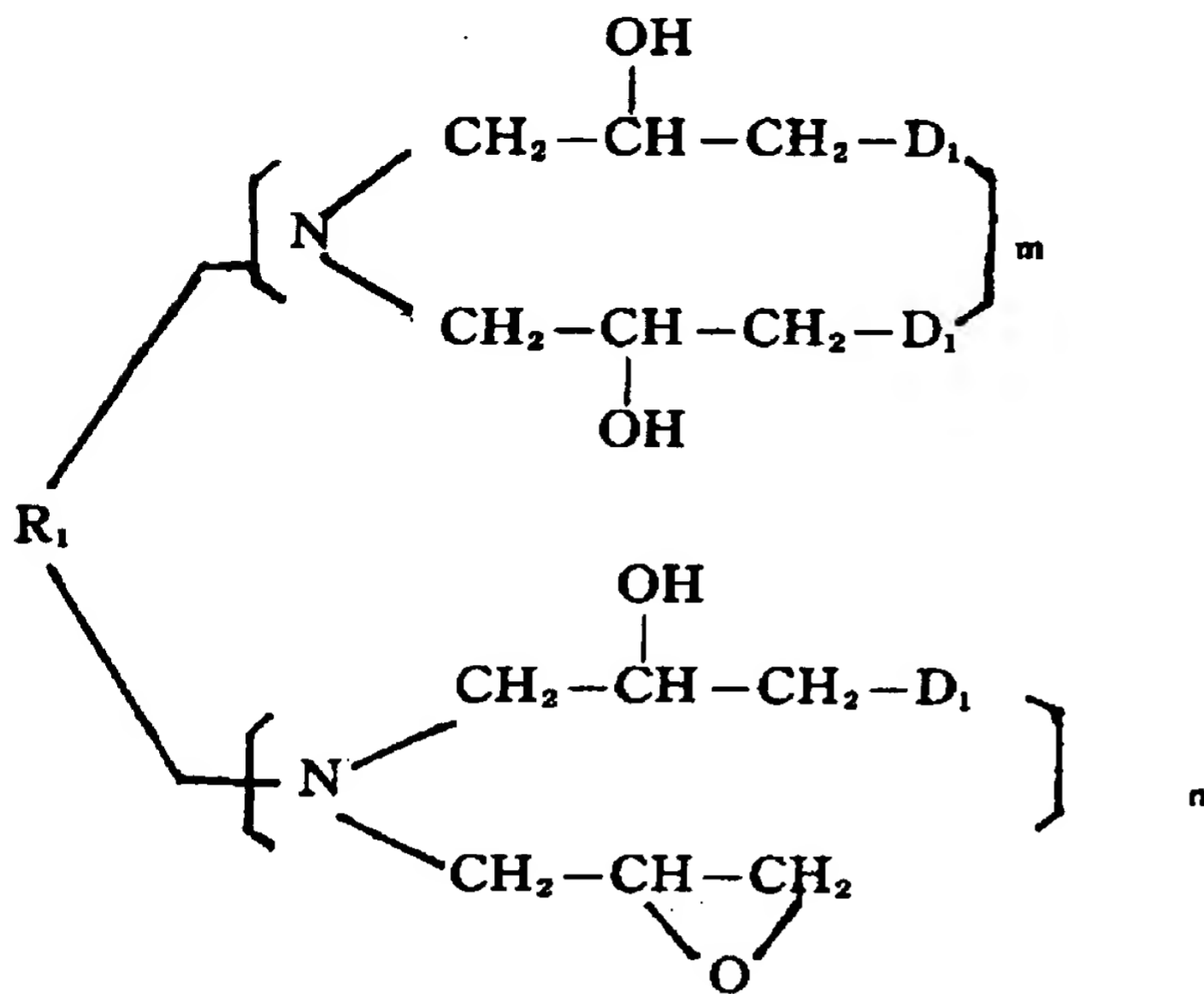
또한, 최근 동기의 빙설 노면에서도 사용할 수가 있으므로 년간을 통하여 장착되는 포시즌 타이어에의 요망도 높아지고 있으며, 이와 같은 용도의 타이어 트렛에 사용되는 고무 조성물에는 종래로 부터의 굴림 저항 성능, 뽕스키드 성능 및 내마모성 등에 더하여, 저온에서의 조종 성능도 요구된다. 이들의 요구 성능을 발란스 시키기 위하여는 원료 고무, 카본 블랙, 고무용 신전유의 종류 및, 배합량의 전체에서의 고안이 필요한 데, 종래의 원료 고무를 사용한 경우에 있어서는, 배합제에 의한 가황물은 물성의 변화가 크고, 배합조성의 가변 범위가 넓지 못했음이 현실이다.

#### 발명의 목적

이상 설명한 상황하에 있어, 본 발명자들은 전기한 문제를 해결하기 위하여 예의 연구를 거듭한 결과, 디글리시딜 아미노기를 갖는 특정한 다관능 화합물을 커플링 반응에 사용함으로써 획기적인 성능의 개선이 이루어짐을 발견하였다. 즉 커플링 효율이 높고, 그리고 균일하게 커플링 시킬 수가 있으며, 또한, 생성 폴리머의 브레이크 다운이 적은 점, 특정한 커플링제 잔기에 의한 효과로서 성능의 획기적인 개선이 이루어지며, 생성 중합체 중에 유해물을 함유하지 않는 유용한 디엔계 중합체를 얻을 수가 있으며, 또한, 타이어용의 배합물로 한 경우에는, 타이어 트렛에 요구되는 굴림 저항, 뽕스키드 저항, 내마모성, 저온 성능 등의 성능을 고도로 발란스 시켜, 고무 배합물의 가공성 및, 조작성이 양호한 타이어 트렛에 적합한 고무 조성물을 제공하는 유용한 디엔계 중합체를 얻는데 성공하였다.

#### 발명의 개요

즉 본 발명은, 다음 일반식으로 나타내고, GPC에 의하여 측정되는, 중량 평균 분자량이 10,000~1,000,000인 디엔계 중합체를 제공하는 것이다.

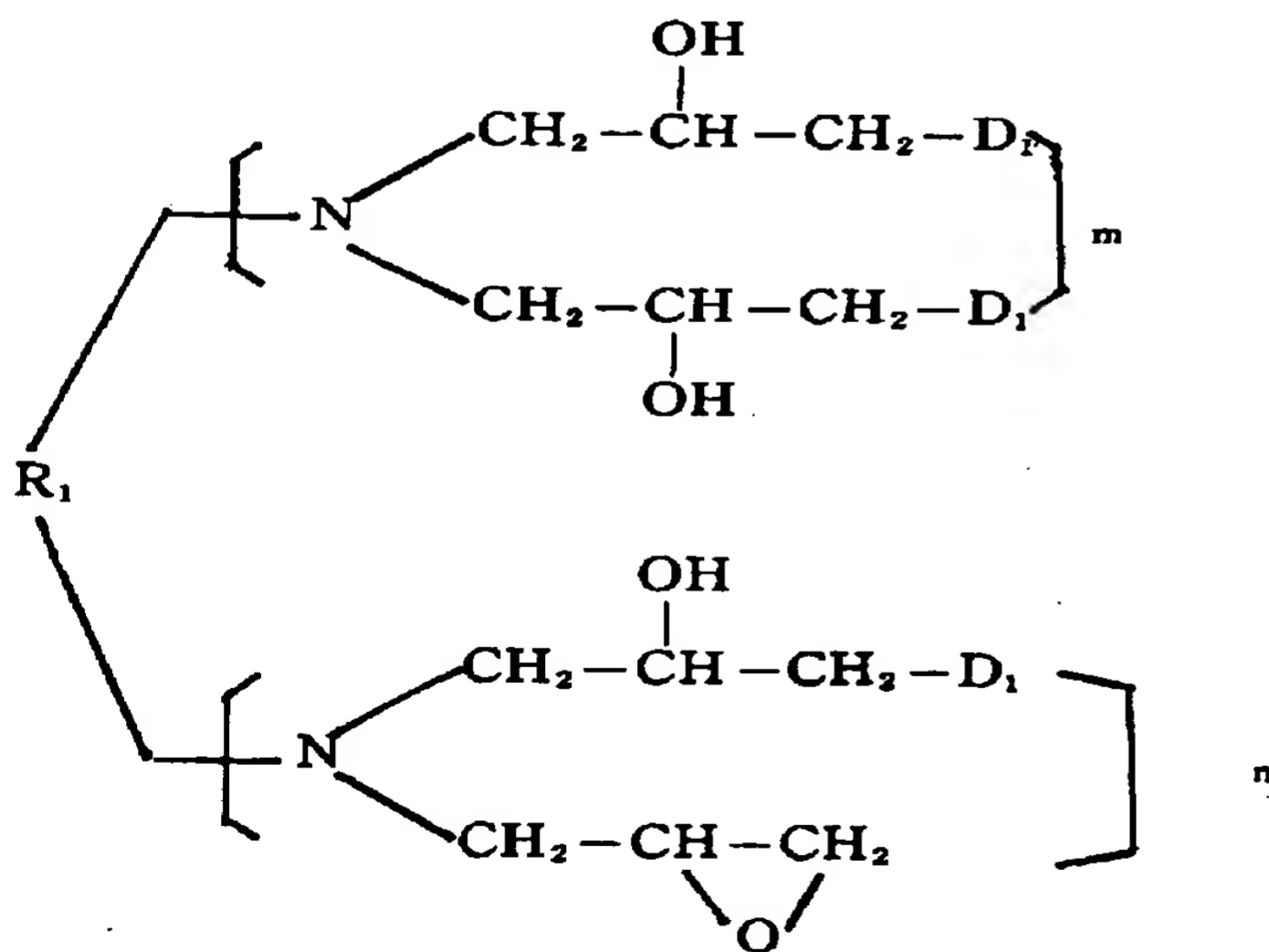


식중,  $D_1$ 은 디엔계 중합체를 나타내며,  $R_1$ 은 탄소수 1~20의 활성 수소를 갖지 않는 유기기, 또는 규소화합물을 나타내며,  $m$ 은 0 또는 1~6의 정수이고,  $n$ 은 0 또는 1~6의 정수이나,  $n=0$ 인 경우에는,  $m$ 은 1이상이며,  $m=0$ 인 경우에는  $n$ 은 2 이상이다.

실시 태양의 설명

다음에 본 발명에 관하여, 더 상세히 설명한다.

본 발명의 디엔계 중합체는 전술과 같이 다음 일반식으로 나타낸다.



상기 식에 있어서,  $D_1$ 은 디엔계 중합체로 나타내고, 이 디엔계 중합체를 구성하는 단량체로서는, 대표적으로는 공역 디엔이 사용되며, 필요에 따라서 공역 디엔과 비닐 치환 방향족 화합물이 사용된다. 본 발명에 있어 사용하는 공역 디엔은 통상 1분자당 4~12의 탄소 원자를 포함하며, 바람직하기는 4~8의 탄소원자를 포함한다. 이와 같은 공역 디엔으로서, 예를 들면, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페리렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 페닐-1,3-부타디엔 등이

있으며, 이들은 단독으로 사용하여도 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 공역 디엔 중, 특히 1,3-부타디엔 및 이소프렌의 사용이 바람직하다.

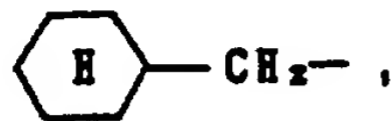
한편, 본 발명에 있어 사용하는 비닐 치환 방향족 화합물로서는 예를 들면, 스티렌, p-메틸 스티렌,  $\alpha$ -에틸 스티렌, p-tert-부틸 스티렌, 비닐 나프탈렌, 2-에틸-4-벤질 스티렌 등이 있으며, 이들도 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중, 특히, 스티렌, p-메틸 스티렌의 사용이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 중합체를 고무상 중합체로 하기 위하여는 공역디엔을 전체의 단량체 중 40중량% 이상으로 하여야 한다. 특히, 타이어용에 적합한 고무상 중합체로 하기 위하여는 공역 디엔의 단독 중합체 또는 공역 디엔 40중량% 이상과 비닐 치환 방향족과의 자유 공중합체로 하여야 한다. 또, 특히, 열가소성 탄성체로 하기 위하여는 공역 디엔과 비닐 치환 방향족의 블록 공중합체로 하여야한다. 한편, 열가소성 수지로하기 위하여는 공역 디엔이 전체의 단량체 중의 5중량% 이상, 40중량% 미만을 정하는 공역 디엔과 비닐치환 방향족과의 블록 공중합체로 하여야 한다.

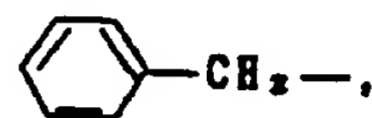
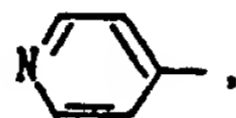
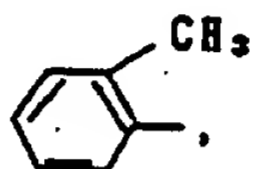
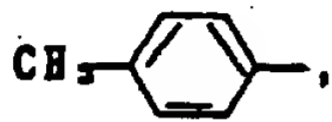
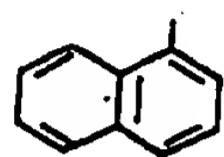
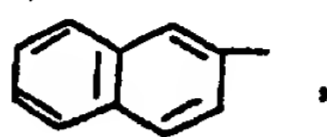
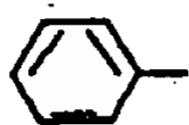
본 발명의 전기 일반식의 디엔계 공중합체에 있어, R은 탄소수 1~20의 활성 수소를 갖지 않는 유기기, 또는 규소화합물로서 탄소수 1~20의 활성 수소를 갖지 않는 유기기로서는, 알킬, 알킬렌, 시클로알킬, 아릴, 아릴렌기 등의 탄소수 1~20의 탄화수소기와 기타 분자 중에 -OH, -SH, -NH 등의 활성 수소를 갖지 않는 탄소수 1~20의 유기기이다. 이때, 1분자 중에 2개 이상의 아미노기를 함유하는 경우에는, 아미노기의 간격이 탄소수로 하여 12개 이내임이 바람직하다. <sup>수</sup>이 구체적 예로서

$\text{CH}_3-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ ,

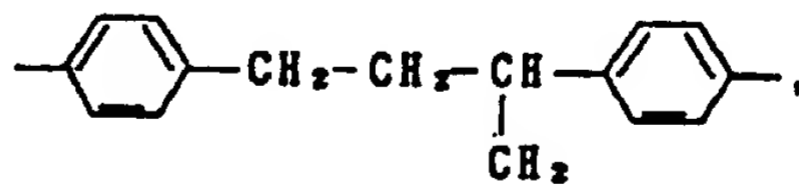
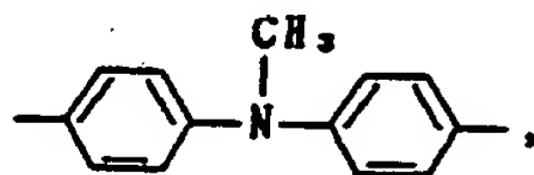
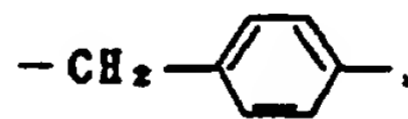
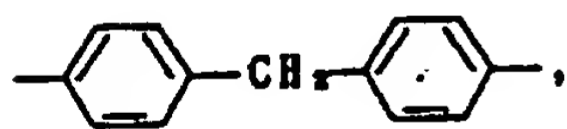
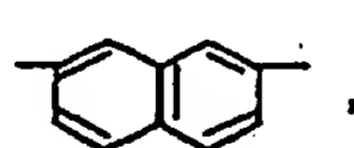
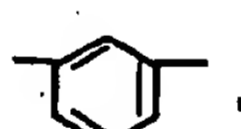
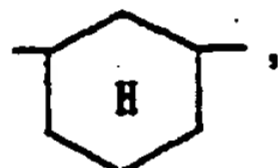
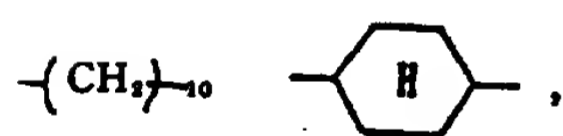


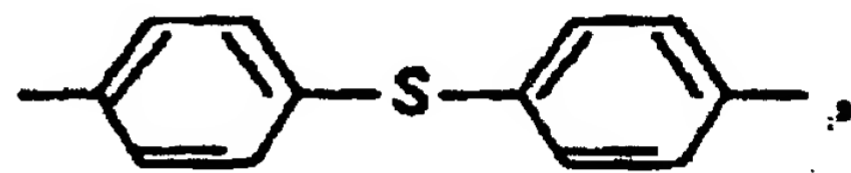
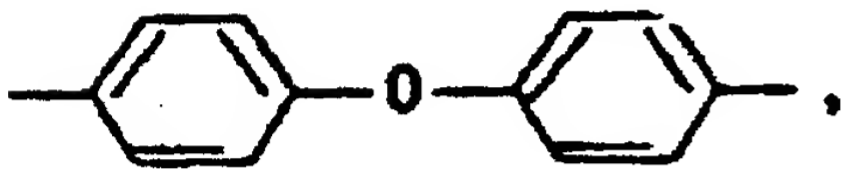
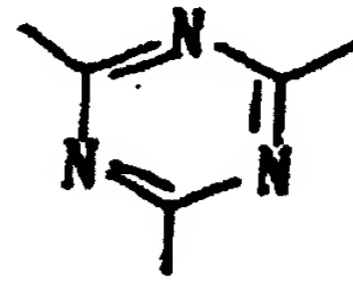
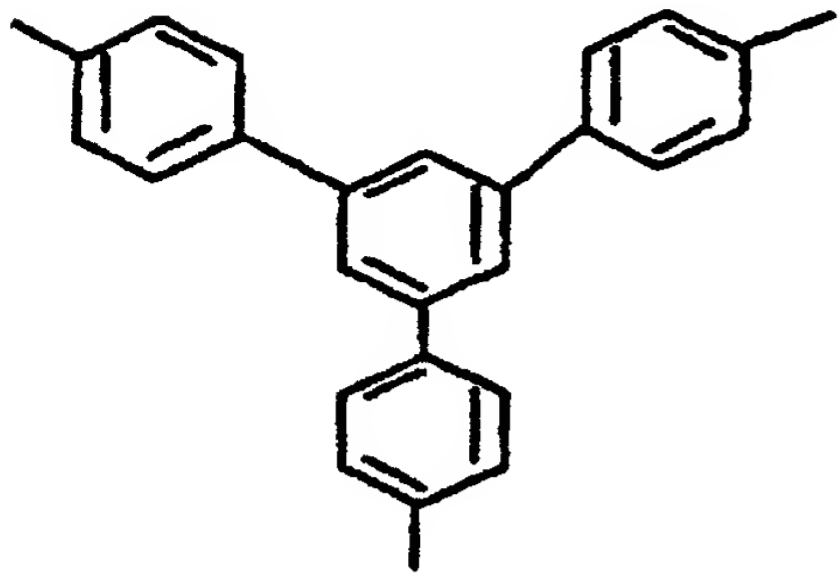
$\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ,



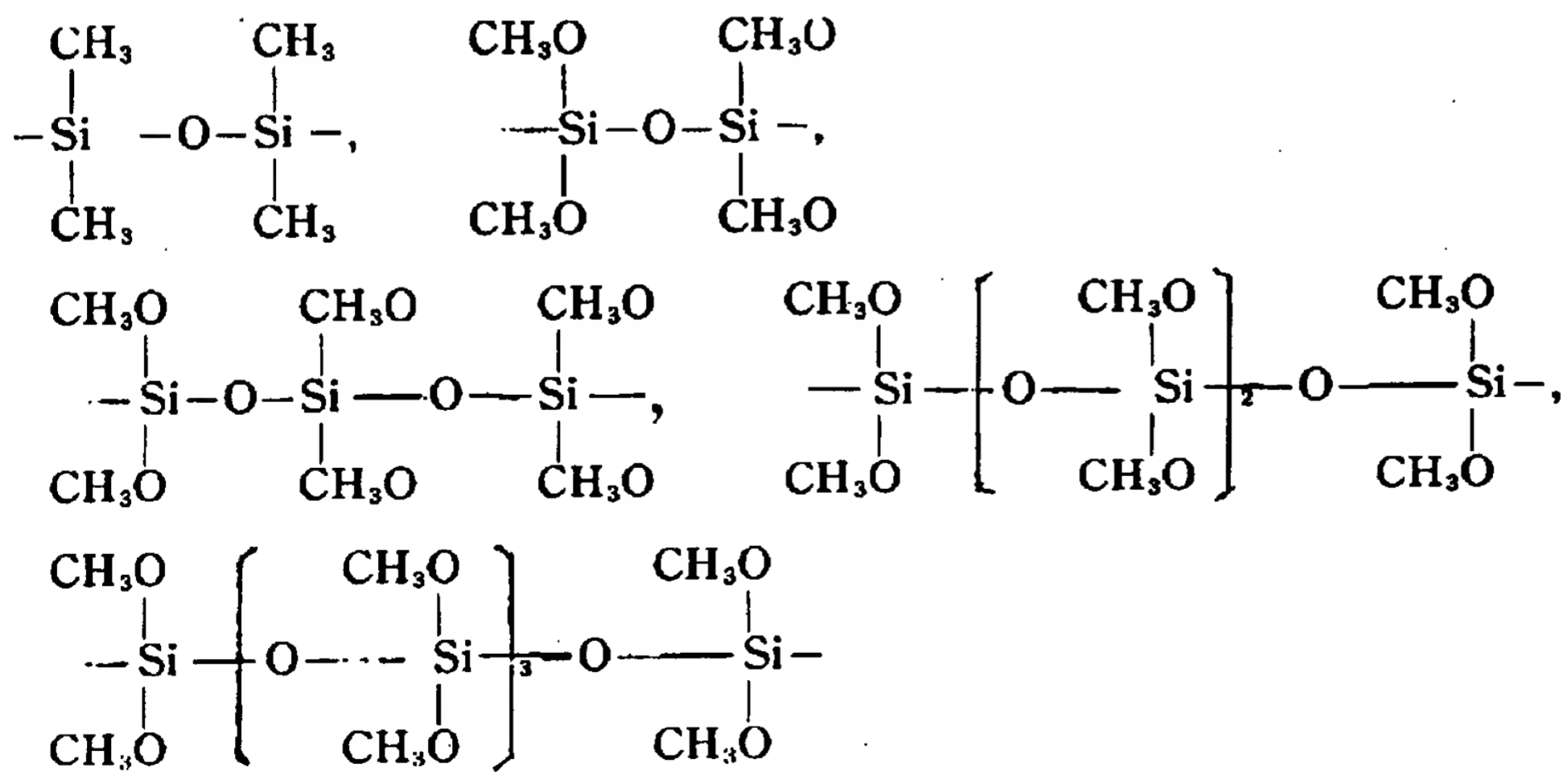
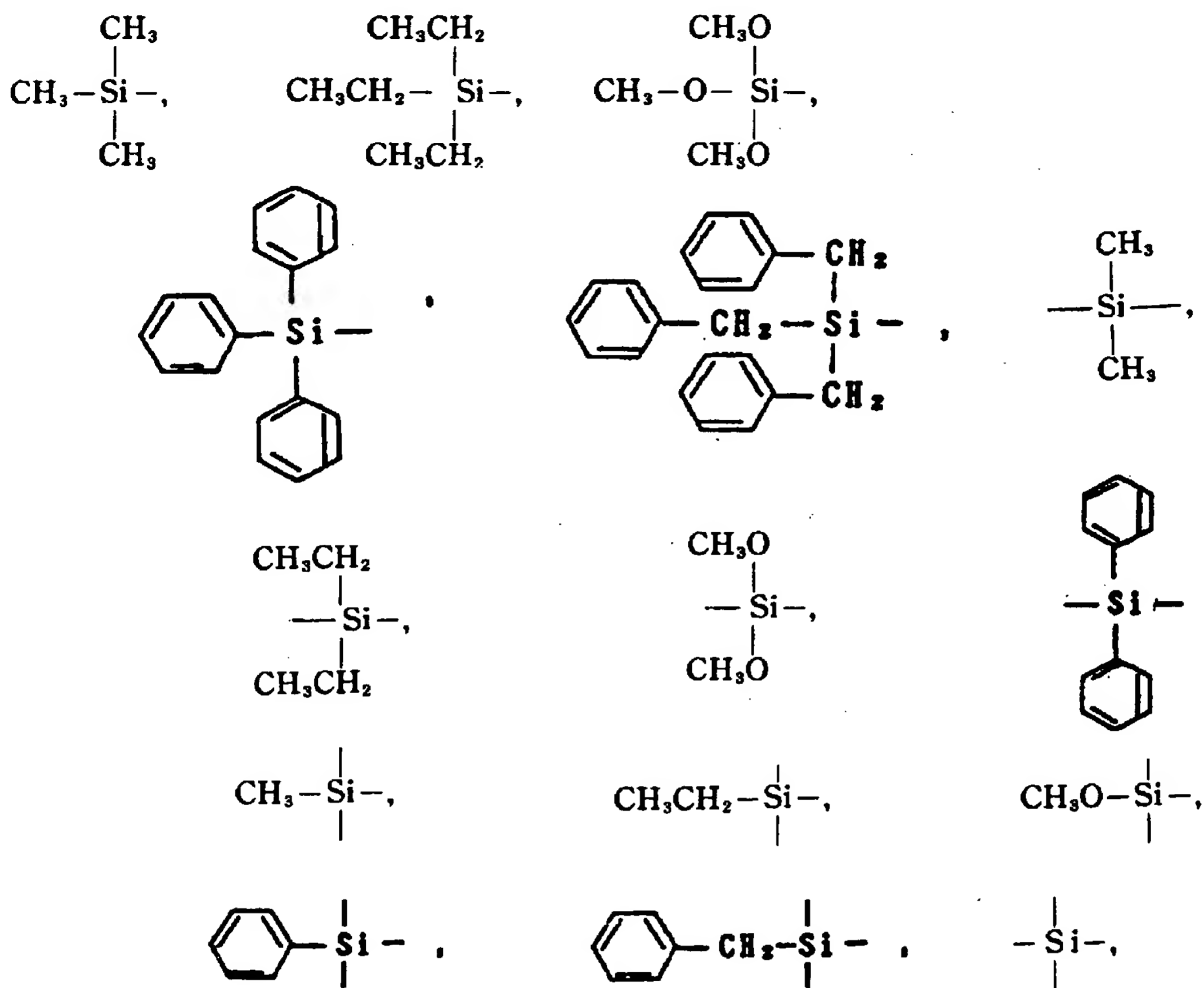
$-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-$ .

$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-(\text{CH}_2)_5-$ ,  $-(\text{CH}_2)_6-$ ,



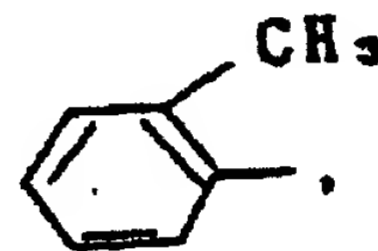
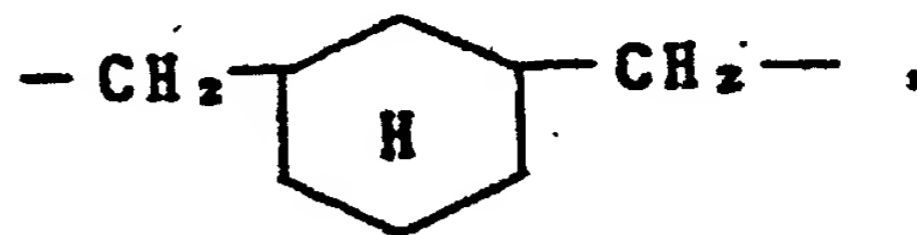


등을 들 수 있다. 또 규소 화합물로서는, 알킬 치환 규소, 알콕시 치환 규소, 아릴 치환 규소 등을 포함하며, 구체적으로



등을 들 수 있다.

상기 구조 중, 적합하기는 시클로헥실환 또는 페닐, 나프틸 등의 방향환을 포함한 구조로서 구체적으로는



등을 들 수 있다.

또, 전기 일반식에 있어,  $m$ 은 0 또는 1~6의 정수,  $n$ 은 0 또는 1~6의 정수로서 그리고  $n=0$ 인 경우에는,  $m$ 은 1 이상,  $m=0$ 인 경우에는,  $n$ 은 2 이상이다.  $m$  및  $n$ 이 이 이외의 경우에는 본 발명의 뛰어난 성능이 얻어지지 않는다. 바람직하기는,  $m+n$ 이 1~3이며, 더 바람직하기는  $m+n$ 이 2이다.

본 발명의 디엔계 중합체는 GPC에 의하여 측정되는 중량 평균 분자량이 10,000~1,000,000이며, 바람직하기는, 3만~100만이다. 이 중량 평균 분자량이 1만 미만에서는, 강도 등의 성능이 떨어지므로, 바람직하지 못하다. 반대로 분자량이 너무 커지면 가공하기 곤란하게 되므로 바람직하지 못하다. 특히 바람직한 중량 평균 분자량 범위는, 용도에 따라서 다르나, 타이어용에 적합한 고무상 중합체로서는 5만~100만, 하이임팩트 폴리스티렌용 고무로서는 5만~50만, 열가소성 탄성체로서는 3만~50만, 열가소성 수지로서는 3만50만 이다.

그리고, 본 명세서에 있어서의 분자량의 측정은 GPC(시마즈 제작소, LC-5A, 컬럼 1 $\mu$ , 10 $\mu$ , 10 $\mu$  각 1본, 용매 : 테트라 히드로푸란, 검출기 : 시차 굴절계)를 사용하여, 표준 폴리스티렌의 피크의 분자량의 GPC 카운트 수와의 관계로부터 미리 구한 검량선을 사용하여 행하였다.

본 발명의 디엔계 중합체는 전기 일반식의 디엔 공중합체와, 전기 일반식 중의  $\{$ 에 해당하는 디엔계 중합체와의 10대 90~99대 1의 중량비인 혼합물이어도 무방하다. 이 경우, 본 발명의 디엔계 중합체가 10중량% 미만에서는 본 발명의 뛰어난 성능이 얻어지지 않는다.

본 발명의 디엔계 중합체는 예를 들면, 리튬-탄소 결합을 갖는 디엔계 중합체, 즉, 활성 디엔계 중합체를 디글리시딜 아미노기를 함유하는 다관능 화합물에 의하여 커플링함으로써 얻을 수가 있다.

전기 리튬-탄소 결합을 갖는 디엔계 중합체로서는, 예를 들면, 유기 리튬 촉매를 사용하여 탄화 수소 용매 중에서 중합한 전기 일반식 중의  $\{$ 에 해당하는 활성 디엔계 중합체 또는  $\{$ 에 해당하는 디엔계 중합체를 적당한 용제에 용해한 용액 중에서 이 디엔계 중합체인 유기 리튬 촉매를 반응시키는 방법에 의하여 리튬을 부가시킨 활성 디엔계 중합체를 들 수가 있다.

본 발명에 있어 사용되는 유기 리튬 촉매로서는, 적어도 1개 이상의 리튬 원자를 결합한 탄화 수소로서 예를 들면, 에틸 리튬, 프로필 리튬,  $n$ -부틸 리튬,  $sec$ -부틸 리튬,  $tert$ -부틸리튬, 페닐 리튬, 프로페닐리튬, 헥실 리튬, 1,4-디리티오- $n$ -부탄, 1,3-디(2-리티오-2 헥실)벤젠등을 들 수가 있으며, 특히 바람직하기는,  $n$ -부틸 리튬,  $sec$ -부틸 리튬이다. 이 유기 리튬 촉매는, 1종 뿐 아니라 2종 이상의 혼합물로서도 사용된다. 유기 리튬 촉매의 사용량은, 생성 중합체의 소망 분자량

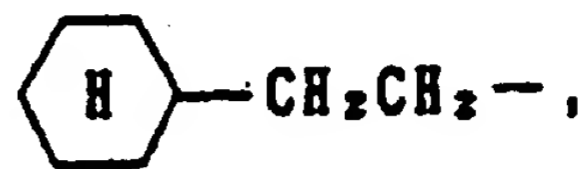
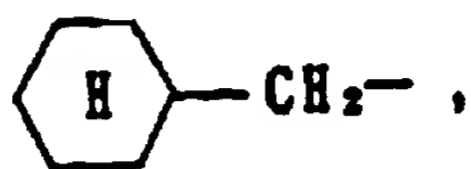
본 발명에 있어서 중합에 사용되는 탄화수소 용매로서는, n-부탄, n-펜탄, iso-펜탄, n-헥산, n-헵탄, iso-옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 벤젠, 톨루엔 등을 들 수 있으며, 특히 바람직하기는 용매는 n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산이다. 이를 탄화수소 용매는 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있으며, 통상, 이는 단량체 1중량부당, 1~20 중량부의 양으로 사용된다.

$$\begin{array}{c}
 \text{R}_1 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right\}_m \\
 \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right\}_n
 \end{array}$$

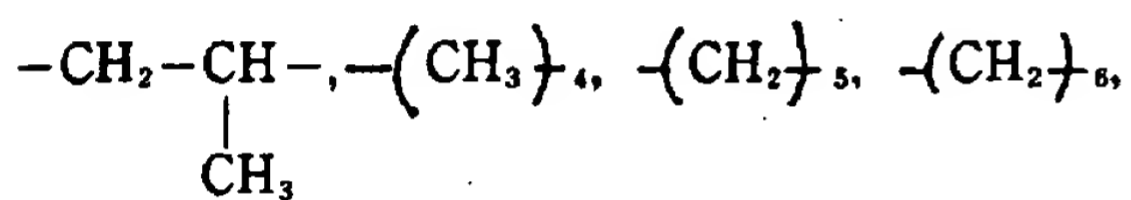
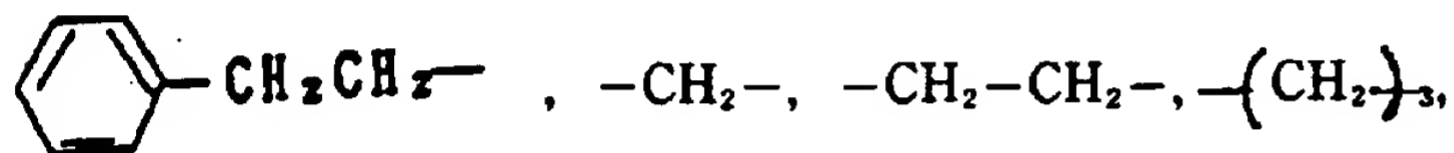
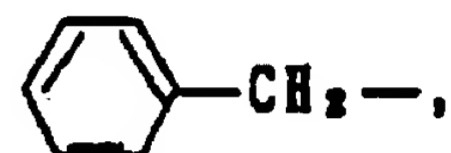
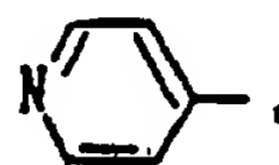
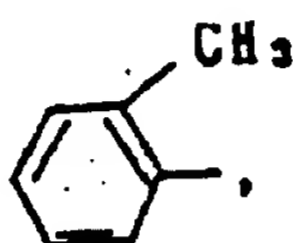
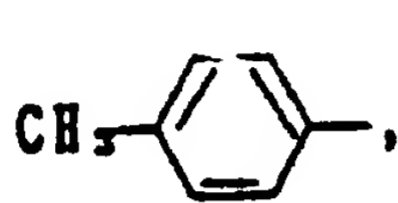
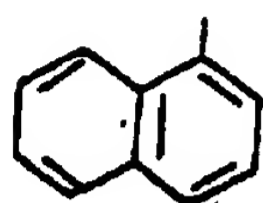
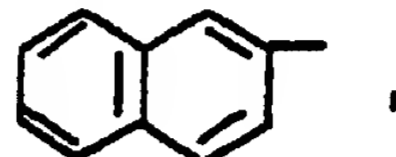
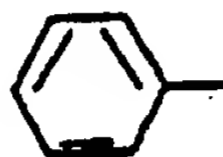
10

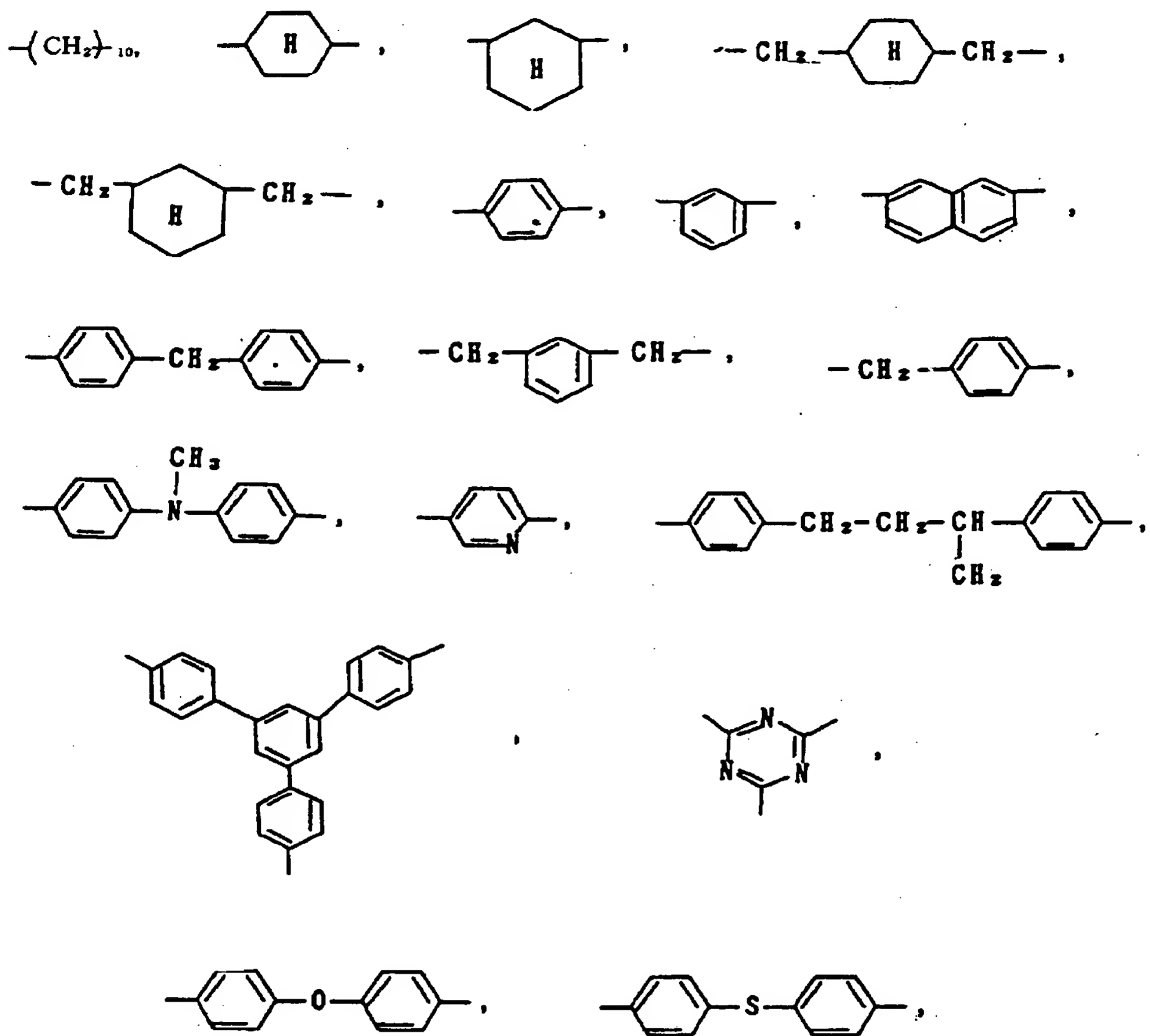
$\text{CH}_3-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$ ,

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ ,

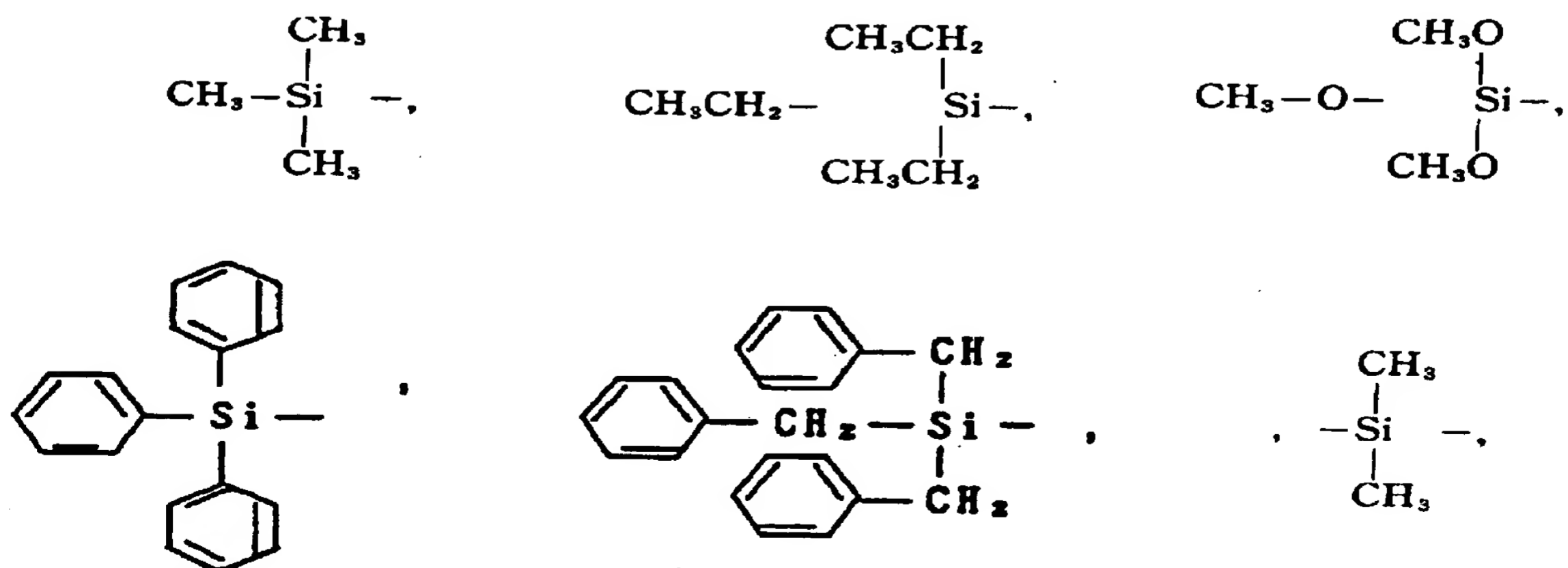


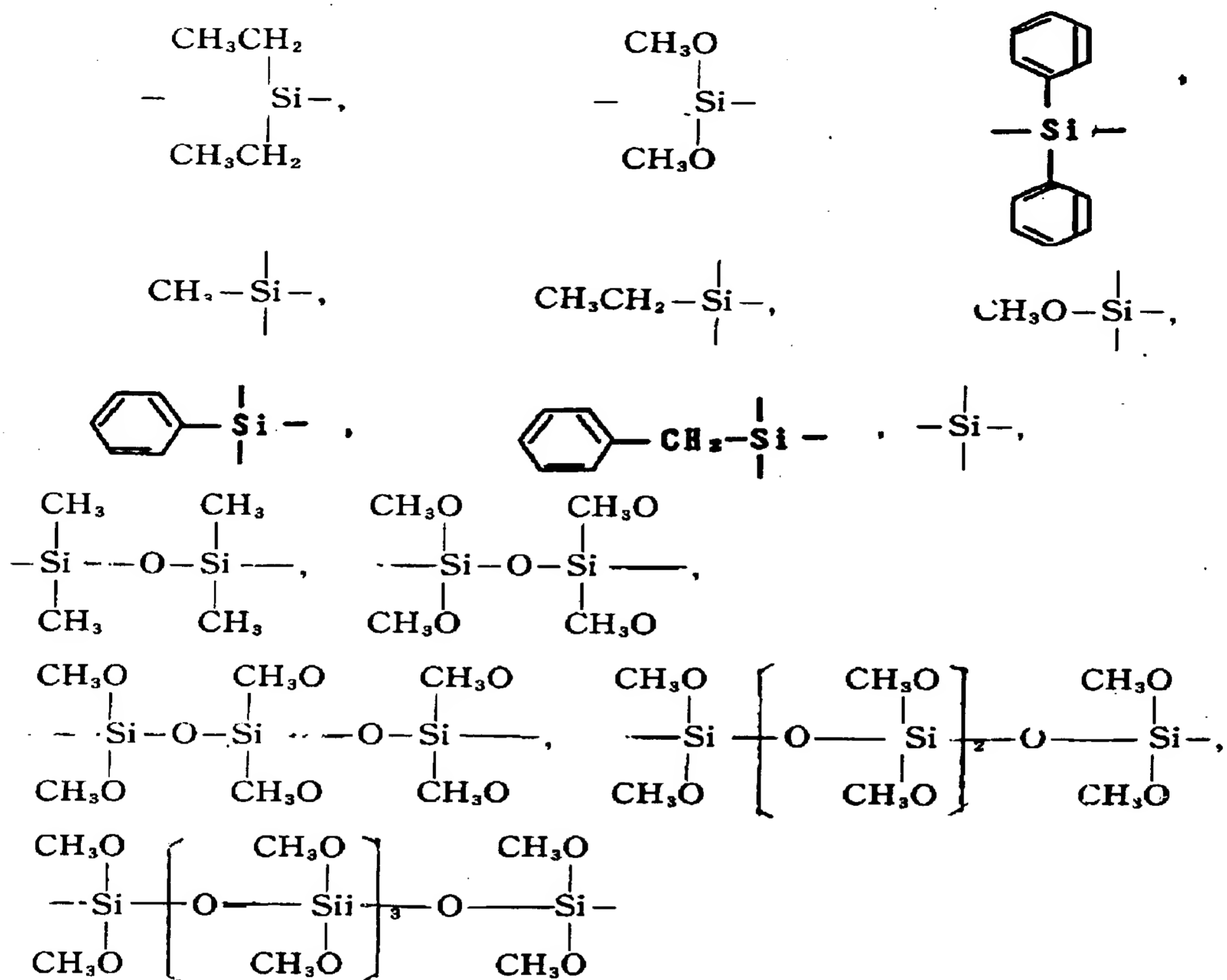
$\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ,





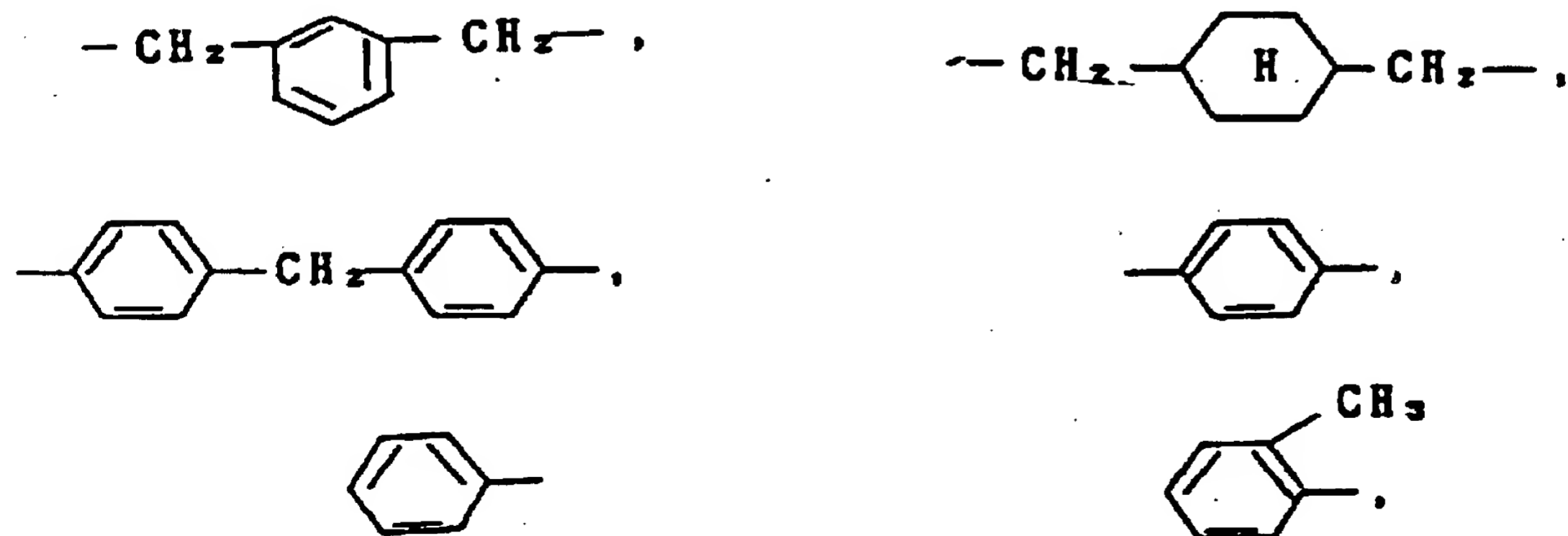
등을 들 수 있다. 또 규소 화합물로서는, 알킬 치환 규소, 알콕시 치환 규소, 아릴 치환 규소 등을 포함하며, 구체적으로





등이 있다.

상기 구조중, 적합하기는 시클로헥실환 또는 페닐, 나프틸 등의 방향족 환을 함유한 구조로서,



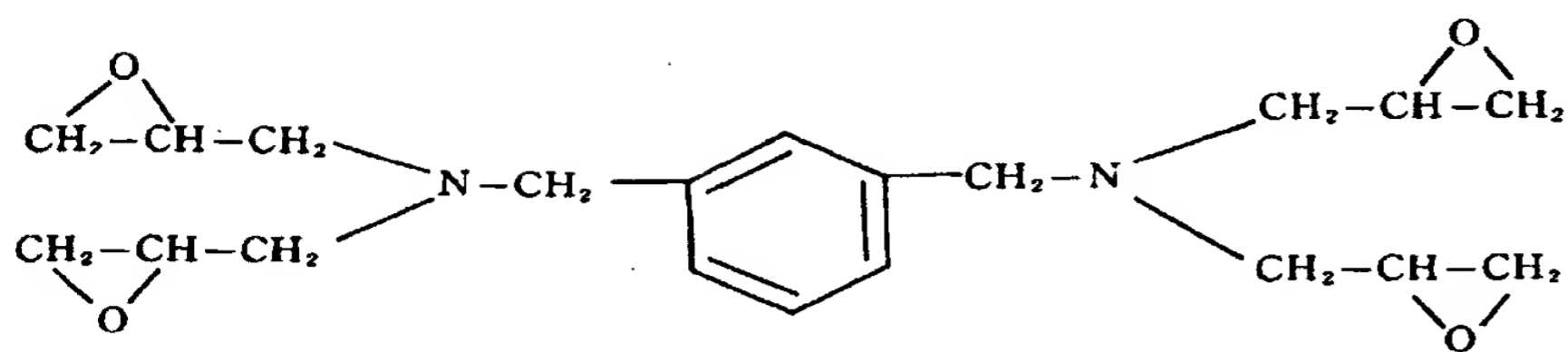
을 들수 있다.

또 전기 일반식에 있어, m은 0 또는 1~6의 정수, n은 0 또는 1~6의 정수로서, 그리고 n=0인 때에는, m은 1 이상, m=0인 때에는, n은 2 이상이다. m 및 n이 이 이외의 경우, 본 발명의 뛰어난 성능이 얻어지지 못한다. 바람직하기는 m+n이 1~3

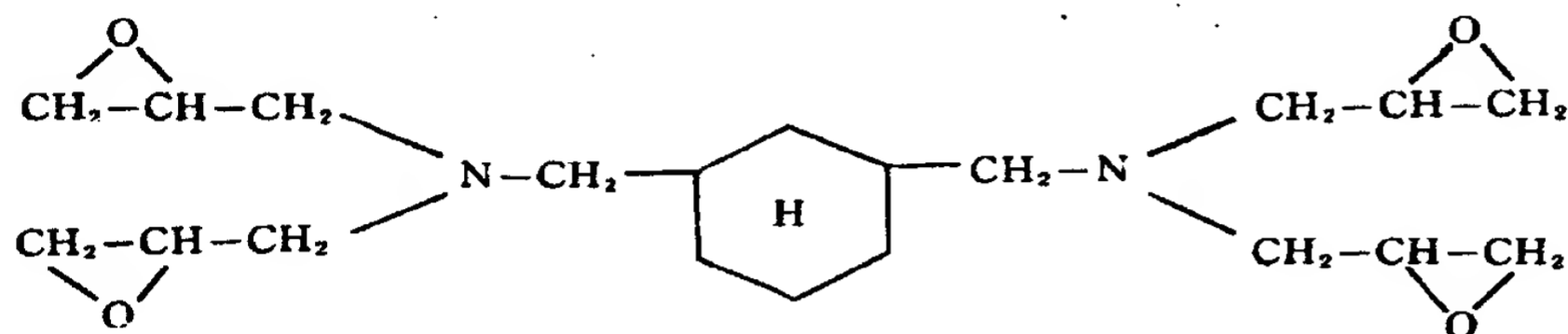
으로서, 더욱 바람직하기는,  $m+n$ 이 2이다.

상기의 특정한 다관능 화합물 이외에서는 중합체의 활성 리튬말단과 다관능 화합물의 반응율이 낮거나 균일하게 커플링하지 않거나 또는 커플링 한 중합체의 연쇄가 절단되기 쉽거나 하는 문제가 있으므로 본 발명의 가공성 및, 강도, 탄성 등의 성능이 개량된 뛰어난 특징을 갖는 디엔계 중합체는 얻어지지 않는다.

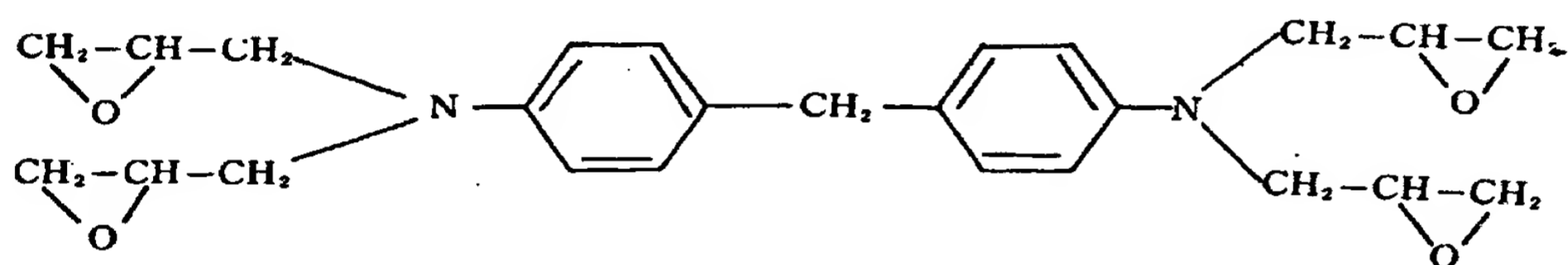
본 발명에 사용되는 특정한 다관능 화합물로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 다음 화학 구조식을 갖는 테트라글리시딜 메타크리실렌디아민,



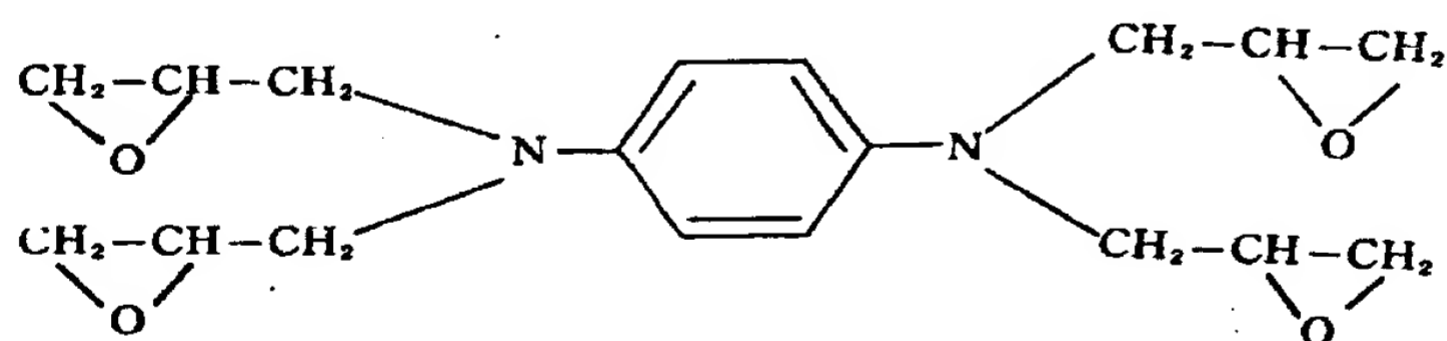
테트라글리시딜-1,3-비스아미노메틸시클로헥산,



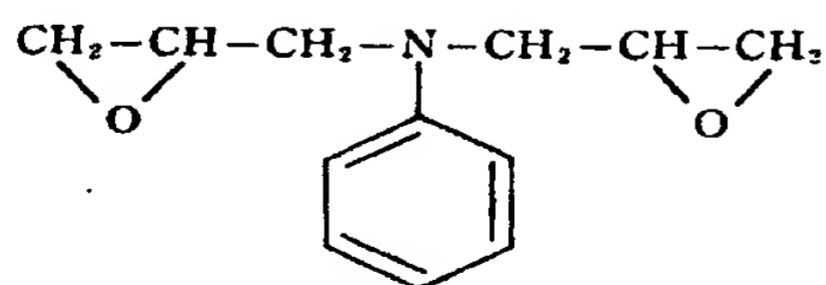
테트라글리시딜디아미노디페닐메탄,



테트라글리시딜-p-페닐렌디아민,



디글리시딜아닐린,



등이 있다.

본 발명에 따르면, 이들 특정한 다관능 화합물을 활성 디엔계 중합체와 반응시켜서, 커플링한 디엔계 중합체를 얻는다. 이때, 활성 디엔계 중합체 1몰에 대하여, 이 다관능 화합물의 글리시딜기를 0.1~5당량, 바람직하기는 0.5~1.5 당량, 더 바람직하기는 0.75~1.2 당량 반응시킨다. 커플링제가 이 범위 밖인 경우, 낮은 경우도, 높은 경우도, 직쇄상의 중합체가 증가하여, 본 발명의 특징인 가공성과 강도 발란스가 잡힌 디엔계 중합체는 얻어지지 않는다.

본 발명에 있어, 활성 디엔 중합체와, 전기한 특정한 다관능 화합물과의 반응은 극히 신속하며, 반응 온도는 일반적으로는 실온으로부터 중합 최고 온도, 구체적으로는 180℃ 이하로서, 반응 시간은 수초로부터 수시간이다. 본 발명의 디엔계 중합체의 커플링 반응 전 후의 분자량의 비는, 1.2 이상으로서 바람직하기는 1.4 이상이다. 한편, 커플링 반응 전 후의 분자량의 비의 최대치는 사용한 커플링제의 관능도 즉, 분자 중의 글리시딘기의 갯수에 따라서 예를 들면, 4 관능 커플링제를 사용한 경우에는 4로 된다. 그리고, 이 경우의 분자량은 앞서 설명한 GPC로 측정한 중량 평균 분자량을 뜻한다. 커플링 전 후의 분자량의 비가 1.2미만에서는 본 발명의 특징인 가공성과 강도의 발란스가 취해진 디엔계 중합체는 얻어지지 않는다.

본 발명의 디엔계 중합체의 분자량 분포는  $M_w/M_n$ 이 1로부터 3의 범위가 바람직하다. 더 바람직하기는, 디엔계 중합체의 용도에 따라서 다르며, 타이어 용 및 하이 임팩트 폴리스티렌용에는,  $M_w/M_n$ 이 1.4~2.8로서 열가소성 탄성체 및 열가소성 수지로서는 1.1~1.8의 범위이다. 분자량 분포가 이 범위보다 넓은 경우에는 강도 등의 물성이 떨어지며, 특히 타이어용 고무로서는, 내마모성, 발열성 등이 떨어지며, 전기 범위 보다 좁은 경우에는 가공성이 떨어진다.

본 발명에 있어, 활성 디엔계 중합체와, 다관능 화합물과의 커플링 반응은 회분식이어도, 연속식이어도 무방하며, 목적에 따라서 적의 선택된다. 회분식인 경우, 회분식 중합을 행한 후, 계속하여 이 중합기 중에 커플링제를 공급하여, 반응을 행하게 하든지, 아니면 중합 기저부로부터 배관에 의하여 이송하는 도중에 믹서를 장착하여 커플링제를 공급, 혼합하여 반응시키는 방법 등이 있다. 이 경우, 믹서로서는 회전식의 교반기를 장착한 용기이어도, 스택믹서이어도 무방하다. 연속식인 경우, 1기의 중합기 또는 복수의 중합기를 시리즈로 연결한 시스템에 의하여 연속적으로 중합을 행한 후, 다시 1기의 교반기 장착 반응기에 도입하여, 다관능 화합물과 연속적으로 반응시키든지, 아니면 배관에 의하여 이송하는 도중에 믹서를 장착하여 다관능화합물과 혼합, 반응시키는 방법 등을 사용할 수가 있다.

본 발명에 따르면, 커플링 반응을 행한 후에, 생성한 중합체의 유기 용제 용액에 통상 산화 방지제를 첨가하고, 필요에 따라서 유전되며, 통상의 방법에 의하여 용매가 제거되며, 용도에 따라서 베일, 크림, 펠렛상으로 성형된다.

본 발명의 중합체 중에서, 특히 타이어용에 적합한 디엔계 중합체는 폴리부타디엔 또는 부타디엔의 비율이 전 모노머 중, 50중량 %이상인 부타디엔-스티렌 자유 공중합체이다. 더 바람직하기는, 부타디엔의 비율이 60중량 %이상, 90중량 %이하인 부타디엔-스티렌 자유 공중합체이다. 중합체 중의 부타디엔의 비율이 작으면, 가황 고무의 발열성이 커지며, 한편, 부타디엔의 비율이 너무 커지면 인장 강도가 저하해진다.

부타디엔-스티렌 자유 공중합체의 자유성의 척도가 되는 스티렌의 연쇄 분포는 공중합체의 저온 오존 분해물의 GPC에 의하여 분석되며(다나카 등에 의한 방법 *Macromolecules*, 1983 16, 1925), 바람직하기는, 장쇄 블록 스티렌, 즉 스티렌 단위의 연쇄가 8이상의 스티렌이 전 스티렌의 20중량 %이하이며, 더 바람직하기는 장쇄 스티렌블록이 전 스티렌의 15중량 %이하이며, 단리 스티렌이 전결합 스티렌의 40중량 %이상이다. 장쇄 블록 스티렌이 많아지거나 단리 스티렌이 적어지거나 하면, 발열성, 반발 탄성이 저하하여 바람직하지 못하다. 본 발명에 있어, 스티렌과 부타디엔을 공중합하여 자유 공중합체를 얻는 방법으로서 미국 특허 3114547560호 명세서의 방법, 또는 일본 특개소 59-140211호 공보의 방법이 특히 바람직하다.

이 타이어용에 적합한 디엔계 중합체의 커플링 전의 중합체로서는 바람직하기는 무니 정도 [ $(M_{vis}(100^\circ\text{C}))$ ] 10~100으로서, 낮은 경우에는, 인장강도, 발열성, 반발 탄성이 저하하며, 높은 경우에는, 가공성이 저하하여 바람직하지 못하다. 더 바람직하기는 20이상이다. 또 이 디엔계 중합체의 커플링 반응 후의 중합체로서는 비유전 폴리머로서는, 바람직하기는 무니 정도 40~90이며, 더 바람직하기는 60~80이며, 유전폴리머로서는 바람직하기는 유전 후의 무니 정도가 30~90으로서, 커플링 후의 중합체의 무니 정도 [ $(M_{vis}(100^\circ\text{C}))$ ]가 90이상이며, 더 바람직하기는 100이상이다. 특히, 발열성을 증시할 경우에는, 커플링 반응 전의 무니 정도는 40이상, 커플링 반응 후의 무니 정도는 130 이상이 바람직하다. 커플링 반응 후의 무니 정도가 낮으면, 인장강도, 발열성, 반발 탄성이 저하하며, 커플링 후의 무니 정도가 너무 높으면, 가공성이 저하하여 바람직하지 못하다.

이 디엔계 중합체는, 통상, 타이어 용도에 사용되는 방법으로서 단독 또는 다른 고무와의 블렌드에 의하여 카본 블랙, 가황제를 배합, 가황된다. 이때, 본 발명의 중합체계 중합체를 원료 고무 중에 10중량 %이상, 함유됨이 필요하다. 원료 고

무 중에 본 발명의 디엔계 중합체의 10중량 %이상, 바람직하기는 40중량 %이상 사용하고, 카본 블랙을 배합한 가황공의 고무 조성물은 본 발명의 커플링한 폴리머 쇄의 절단이 일기 어려우므로 가공성이 뛰어나서 가황 후의 인장 강도, 반발 탄성, 발열 등이 뛰어나다.

본 발명의 바람직한 실시 양태의 하나로서, 타이어 트렛에 적합한 고무 조성물은 디엔계 중합체가 고무상 폴리부타디엔 또는 고무상 스티렌-부타디엔 자유 공중합체로서,  $M_v/M_n$ 이 1.4~3.0이며, 중량 평균 분자량이 50,000~1,000,000인 본 발명의 디엔계 중합체를 원료 고무 중에 40중량 %이상 함유하며, 보강성 카본 블랙으로서 옥소 흡착량이 80m/g이상, DBP흡유량이 100ml/100g이상인 고로 카본 블랙을 원료 고무 100중량부당 60~150중량부 함유하며, 고무용 신전유 및 가황제를 함유하는 타이어 트렛에 적합한 고무 조성물이다.

이 경우, 더 바람직하기는 (1) 본 발명의 디엔계 중합체가 고무상 스티렌-부타디엔 자유 공중합체이고, 스티렌과 부타디엔을 유기 리튬 촉매를 사용하여 탄화 수소용제 중에서 공중합하고 무니 점도( $M_{1+4}, I$ )가 20~100의 활성 말단을 갖는 자유 스티렌-부타디엔 공중합체로 하고, 이에 분자 내에 2개의 디글리시딜 아미노기를 갖는 다관능 화합물과 커플링 반응시켜서 얻어진 분자상 성분을 함유하는 것으로서 커플링 반응후의 무니 점도( $M_{1+4}, I$ )가 60이상, 커플링전의 무니 점도( $M_{1+4}, I$ )와 커플링 후의 무니 점도( $M_{1+4}, I$ )의 비( $M_{1+4}, C/M_{1+4}, I$ )가 1.2이상, 스티렌 함유량이 5~50중량 %, 부타디엔 부분의 비닐 결합량이 40%이하이고, (2) 나머지의 원료 고무가 상기 이외의 스티렌-부타디엔 공중합체 고무, 예를 들면, 유화 중합법에 의한 스티렌-부타디엔 공중합체 고무, 폴리부타디엔 고무, 천연 고무, 폴리이소프렌 고무로부터 선택된, 1종 이상인 고무 조성물이다.

커플링 전의 무니 점도가 20미만의 경우, 얻어지는 고무 조성물의 발열성, 반발 탄성이 악화하며, 커플링반응 전의 무니 점도가 100을 넘으면 가황물 물성은 양호하나, 압출 성형이 곤란해진다.

또, 커플링 반응의 전후의 무니 점도의 비( $M_{1+4}, C/M_{1+4}, I$ )는 1.3이상임이 더욱 바람직하다. 이 비가 1.2미만에서는 분기 성분의 량이 적으므로 가공성 개량의 효과가 적다. 이 비는 활성 말단은 반응시키는 커플링과의 율비에 의하여 조절할 수가 있다. 전술한 바와같이, 무니 점도가 높은 고무상 중합체를 공업적으로 생산 및 가공하는 경우에 있어서는, 일반적으로 고무용 신전유를 가하여 작업성을 용이하게 함이 행해지고 있으나, 본 발명의 특정한 고무상 중합체에 있어, 커플링 반응후의 무니 점도가 80이상인 경우에는 알로마틱계 고무용 신전유를 고무상 중합체 100중량부, 37.5~50가한 유전 고무의 무니 점도( $M_{1+4}, 0E$ )가 35~75의 범위로 함이 고무 배합물의 가공성을 위하여 바람직하다.

본 발명에서 바람직하게 사용되는 특정한 스티렌-부타디엔 자유 공중합체 고무의 스티렌 함유량은 5~50중량 %의 범위이다. 스티렌 함유량이 5중량 %미만에서는 인장 강도가 부족하고 50중량 %를 넘으면, 저온성능이 악화하며, 또 경도가 너무 높아지는 경향이 있으므로 바람직하지 못하다. 스티렌 함유량은 15~40중량 %임이 더욱 바람직하다.

본 발명에서 바람직하게 사용되는 특정한 스티렌-부타디엔 공중합체 고무의 부타디엔 부분의 비닐 결합량은 40%이하이다. 부타디엔 부분의 비닐 결합량이 40%를 넘으면, 내마모성이 특히 악화하는 경향이 있으므로 바람직하지 못하다.

스티렌-부타디엔 공중합체 고무에 있어, 그 가황물 물성의 점탄성 특성에 크게 영향을 미치는 유리 전이온도는 공중합체 고무의 스티렌 함유량 및 부타디엔 부분의 비닐 결합량을 변화시킴으로써 가능하다. 타이어 트렛에는 이 타이어에 요구되는 성능에 따라서 유리 전이 온도가 다른 원료 고무가 사용되는데, 본 발명에 사용되는 특정한 스티렌-부타디엔 자유 공중합체 고무의 유리 전이 온도는 -85~-30℃의 범위가 바람직하다. 그리고, 이 유리 전이 온도의 바람직한 범위는 동시에 사용하는 다른 원료 고무 성분과의 조합에 의하여도 변화한다. 일반적으로, 뽕스키드 저항이나, 조종 안정성이 중요한 고성능 타이어 용도에는 비교적 높은, 유리 전이 온도의 원료 고무가 사용되며, 내마모성이나 저온 성능이 중시되는 타이어 용도에는 비교적 낮은 유리 전이 온도의 원료 고무가 사용되는 경향이 있다.

전기 공중합체 고무 중의 스티렌 함유량은 공중합체 고무를 조정하는 경우에 있어서, 스티렌과 부타디엔의 조성비를 변경함으로써 또 부타디엔 부분의 비닐 결합량은 극성 화합물, 예를 들면 에테르류나 아민류를 첨가함으로써 조절할 수 있다.

전기 고무 조성물에는 보강성 카본 블랙으로서 옥소 흡착량이 80m/g이상, 디부틸 프탈레이트 흡유량이 100ml/100g이상의 고로 카본 블랙을 원료 고무 100중량부당 60~150중량부, 사용함이 바람직하다. 이 한정을 만족하는 카본 블랙으로서는

비교적 입자계가 작고 보강성이 높은 종류의 카본 블랙으로서 SAF, ISAF, IISAF, HAF급의 고로 카본 블랙이 상당하다. 그 중에서도 구조성이 높은 개질 타입의 카본 블랙을 선택함이 얻어지는 가황 고무 조성물의 비 내마모성, 기계적 강도 등의 면에서 바람직하다.

보강성 카본 블랙의 배합량이 60중량부 미만에서는 배합물의 인열 강도가 떨어지며, 또 150중량부를 넘으면 내발열성이 대폭으로 악화하는 경향이 있다. 보강성 카본 블랙의 배합량은 65~100중량부의 범위가 굴림저항 성능 뚫스키드 저항 성능, 내마모성의 발란스로서 특히 바람직하다.

전기의 고무 조성물에 있어서는, 고무용 신전유가 원료 고무 100중량부당 20~100중량부 사용된다. 고무용 신전유는 고무 배합물의 가공성을 개선하며, 또, 카본 블랙의 분산을 개선하기 위하여 첨가되며, 또한, 전기의 보강성 카본 블랙과 함께 얻어지는 고무 조성물의 경도의 조절에 사용된다. 본 발명에 있어서는 고무용 신전유로서는 방향족계의 고무용 신전유를 사용함이 바람직하지만, 저온 성능 개량용도중에 있어서는 나프텐계나 파라핀계의 고무용 신전유를 사용함도 가능하다.

고무용 신전유의 양이 20중량부 미만에서는 가공성의 개량 효과가 적으며, 한편 100중량부를 넘으면 배합물의 점착성이 심해져서 타이어의 성형시에 있어서는 작업성이 악화하여 바람직하지 못하다.

본 발명의 조성물에 있어 사용되는 대표적인 가황제는 유황이며, 이 밖에 퍼옥사이드류나 유황 공여 물질도 사용할 수 있다. 이들 가황제는 원료 고무 100중량부당 0.1~3.0중량부 사용된다.

또한, 고무 조성물에 사용되는 고무용 약품으로서, 스테아린산을 대표적인 것으로 하는 가황 조제, 술펜 아마이드계, 구아니딘계, 튜럼계 등의 가황 촉진제, 아연화, 노화 방지제, 가공 조제, 균열 방지제, 기타의 다종 다용의 배합제가 있으며, 본 발명의 목적의 달성을 저지하는 것이 아니라면 사용할 수 있다.

본 발명의 고무 조성물은 고무용 혼련 로울, 인터널 믹서, 압출기 등의 고무용 혼련기에 의하여 혼련된후, 성형 조립되며, 상법에 따라서 130~200℃의 온도로 가황되어 사용에 제공된다.

본 발명의 고무 조성물은 타이어 용도에 적합한 데, 또한 그 가공성 및 가황물 물성의 특징을 이용하여 방진 고무, 벨트 등의 공업용품, 자동차 부품 등에도 사용할 수 있다.

본 발명에 있어, 특히, 플라스틱의 개질용도, 예를 들면, 하이임팩트 폴리 스티렌용 고무로서 적합한 디엔계 중합체로서는 폴리 부타디엔 또는 폴리 부타디엔의 비율이 전 단량체 중, 50중량 %이상인 부타디엔-스티렌 공중합체이다. 부타디엔의 비율이 너무 낮으면 SV가 너무 낮아져서, HIPS종의 고무 입경이 너무작아지므로, 내충격성이 떨어져서 바람직하지 못하다. 이 디엔계 중합체의 무니 점도[ $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ ]와, SV의 관계는 바람직하기는 (1)  $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 가 20~90, (2) SV가 10~180이다. 이 디엔계 중합체는 통상의 하이임팩트 폴리스티렌의 제조방법에 따라서 제조되며, 이때, 특히 하이임팩트 폴리스티렌 종의 고무의 입자 직경은 0.5~2미크론이 바람직하다. 본 발명의 고무상 중합체를 하이임팩트 폴리스티렌에 사용하면, 소량의 고무량으로써 최대의 내충격성을 부여하는 이외에 장치 부식성이 없으므로 뛰어난 내충격성 폴리스티렌을 제공한다. 또 본 발명의 고무상 중합체는 ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 3원 공중합체)의 부타디엔 성분으로서도 적합하게 사용된다.

본 발명에 있어, 특히, 열가소성 탄성체로서 적합한 디엔계 중합체로서는 부타디엔의 비율이 전 단량체중 40~95중량 %의 부타디엔-스티렌 블록 공중합체가 바람직하며, 스티렌을 주로 하는 중합체블록과 부타디엔을 주로 하는 중합체 블록으로써 구성되어 있으며 일반식  $(A-B)_n-X$ ,  $(B-A-B)_n-X$ ,  $(A-B-A)_n-X$ (상기 식에 있어, A는 스티렌을 주로 하는 중합체 블록이며, B는 부타디엔을 주로 하는 중합체 블록으로서 A블록과 B블록의 경계는 꼭 명료하게 구별될 필요는 없으며, n은 커플링제의 관능수, 즉, 글리시딜기의 수를 나타내며, 2이상의 정수, X은 커플링제 잔기이다)의 구조의 것이다. 또, 스티렌을 주로 하는 중합체 블록은 스티렌을 50중량 %함유하는 스티렌과 부타디엔과의 공중합체 블록 또는 스티렌 단독 중합체 블록을 나타내며, 부타디엔을 주로 하는 중합체 블록은 부타디엔을 50중량 %를 넘는 량으로 함유하는 부타디엔과 스티렌과의 공중합체 블록 또는 부타디엔 단독 중합체 블록을 나타낸다. 공중합체 블록 중의 스티렌은 균일하게 분포하여 있거나 또는 테이퍼상으로 분포해 있어도 무방하다.

이 열가소성 탄성체로서 적합한 디엔계 중합체는 단독 또는 오일, 필러와의 배합물로서 구두 밀창, 완구부품, 방진 재료, 점접착제의 용도나 아스팔트 블렌드, 폴리스티렌 블렌드 등의 개질재로 사용되며, 이때, 본 발명의 중합체를 사용함으로써 그 커플링한 폴리머의 연쇄의 비율이 높고, 그리고, 커플링 한 폴리머 연쇄의 절단이 잘 일어나지 않으므로, 가공성이 뛰어나고, 가공시의 물성 저하가 적으며 얻어진 제품의 강도등의 성능이 뛰어나다.

본 발명에 있어, 특히, 열가소성 수지로서 적합한 디엔계 중합체, 특히, 투명 내충격성 수지로서 적합한 디엔계 중합체로서는 부타디엔의 비율이 전 단량체 중 5중량 %이상, 40중량 %미만의 부타디엔-스티렌 블록 공중합체가 바람직하며, 스티렌을 주로 하는 중합체 블록과 부타디엔을 주로 하는 중합체 블록으로서 구성되어 있으며, 일반식  $(A-B)_n-X$ ,  $(B-A-B)_n-X$ ,  $(A-B-A)_n-X$ (상기 식에 있어, A는 스티렌을 주로 하는 중합체 블록이며, B는 부타디엔을 주로 하는 중합체 블록으로서 A블록과 B블록과의 경계는 꼭 명료하게 구별될 필요는 없으며, n은 커플링제의 관능수는 즉 글리시딜기의 수를 나타내며, 2 이상의 정수, X은 커플링제 잔기이다)의 구조의 것이다.

이 열가소성 수지로서 적합한 디엔계 중합체는 단독 또는 폴리스티렌 블렌드 등에 사용되며, 시트, 성형물 등으로 된다. 이때, 본 발명의 디엔계 중합체는 커플링한 폴리머 연쇄의 비율이 높으며, 그리고 커플링한 폴리머 연쇄의 절단이 잘 일어나지 않으므로 가공성이 뛰어나며 가공시의 물성 저하가 적으므로 얻어진 제품의 강도 등의 성능이 뛰어나다.

#### 실시에

다음에, 약간의 실시예에 의하여 본 발명의 구체적 실시 양태를 제시하는데, 이들은 본 발명의 취지를 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서 본 발명을 이들 실시예에 한정하는 것도 아님은 더 말할 나위없다.

#### 실시에 1

내용적 10이 이고, 세로 대 가로의 길이의 비(L/D)가 4인 스테인레스 강재 교반기 및 자켓을 갖는 반응기를 2기 직렬로 접속하고, 단량체로서 1.3 부타디엔과 스티렌(8%/18중량비), 용매로서 n-헥산, 촉매로서 n-부틸 리튬을 단량체 100g당 0.048g의 비율(Phm)로 알렌 화합물로서 1,2-부타디엔을 촉매 1몰당 0.7몰을 사용하여 연속 공중합을 행케하였다. 단량체는 22중량 %의 n-헥산 용액으로 하고, 1,2-부타디엔을 혼합한 1,3-부타디엔 용액은 1 : 2 : 7의 비율로 나누고, 각각 반응기의 저부로부터 세로의 길이의 1/3의 위치, 1/3의 위치 및 저부 위치로부터 또 다른 물질은 모두 저부로부터 평균 체류 시간이 40분간이 되도록 정량 펌프로 공급하였다. 1기째에 있어 내온이 125℃로 되도록 자켓으로 조절하였다. 1기째의 출구의 중합율을 기체 크로마토그래피(GC)로 측정한 결과, 부타디엔 중합율은 99%, 스티렌 중합율은 96%이었다.

무니 점도(ML-I)을 무니 점도계로 측정한 결과 ML 85이었다.

다음에, 이 중합체 용액을 2기째에 연속적으로 도입하고, 2기째에 있어 테트라 글리시딜-1,3-비스아미노메틸 시클로헥산 0.065phm(공급 촉매에 대하여 0.95당량)을 연속적으로 첨가하고, 내온을 100℃로 되도록 조절하여 커플링 반응을 행하였다.

2기째 출구로부터 나온, 중합체 용액은 산화 방지제로서 2,4-디-t-부틸-p-크레졸을 첨가하고, 방향족 오일을 37.5phr 첨가한 후, 스팀 스트리핑에 의하여 탈용매를 실시하고, 110℃ 열로유로 건조함으로써 유전 중합체를 얻는다. 이를 평가 자료 A라 한다.

2기째 출구에서 시료 채취한 커플링 반응 후의 폴리머의 무니 점도(ML-C)은 ML 150이고, 유전 중합체의 무니 점도(0EML)는 ML 65이었다.

얻어진 폴리머의 결합 스티렌량과 부타디엔 부분의 1,2-비닐 함량은 한프톤의 방법으로 적의 분광 광도계를 사용하여 측정하고, 결합 스티렌 17.5중량 % 부타디엔 부분의 1,2-비닐 함량 11%를 얻는다. 분자량 및 분자량 분포는 GPC를 사용하여 표준 폴리스티렌의 중합체의 검량선을 사용하여 계산하여  $M_w=72$ 만,  $M/M_n=2.3$ 을 얻는다. 또 GPC의 곡선은 분자량 분포가 한 무더기임을 나타내 있었다. 오존 분해물의 GPC로부터 구한 단위 스티렌은 전 스티렌에 대하여 68중량 %이고, 잔재 블록 스티렌은 12중량 %이었다.

다음에, 평가 시료 A를 원료 고무로서(IA) : 90mg/g, (DBP) 119ml/100g의 N33g카본 블랙을 사용하여 제1표에 나타낸 배합에 의하여 내용량 1.7

{의 시험용 반바리 믹서를 사용하여 ASTM-D-3403-75의 표준 배합 혼합 순서의 방법 B에 의하여 배합물을 얻고, 이들을 가황하여 각 물성을 측정하였다. 측정은 다음과 같은 방법에 의하여 행하였다.

- (1) 인장 강도 : JIS-K0-6301에 따랐다.
- (2) 반발 탄성 : JIS-K-6301에 의한, 롱케법, 단 70℃에 있어서의 반발 탄성은 시료를 70℃오븐 중에서 1시간 여열 후, 재빨리 인출하여 측정.
- (3) 굽리치 발열 : 굽리치 프렉소미터를 사용하여 하중 24파운드, 변위 0.225인치, 스타트 50℃, 회전수 1800rpm의 조건으로 시험을 실시하고 20분 후의 상승 온도차를 나타냈다.

(4)  
젯·스키드 저항 : 스탠테·론돈의 포타블·스키드 테스터를 사용하여 노면으로서 세이프틴·워크(3M제)를 사용하고, ASTM-E-808-74의 방법에 따라서 측정하였다. 표준 조성물의 측정치를 100으로 한 지수로 표시하였다. 각 물성은 제3표에 나타냈다.

평가배합

[표 1]

유전중합체	137.5부
방향족 기름	7.5부
N-339 카본 블랙	80 부
아연화	5 부
스테아린산	2 부
노화방지 810NA	1 부
촉진제 NS	1.4부
유황	2 부

비교예 1-1~1-4

평가용의 시료의 제조는 제2표에 나타낸 방법으로 실시한 점을 제외하고 실시예 1과 같은 방법에 의하여었다. 얻어진 고무를 평가 시료 B~E라 한다.

평가 시료 B~E를 사용하여 실시예 1과 같은 방법으로 배합물을 얻고, 이들을 가황하여 각 물성을 측정하였다. 각 물성은 제3표에 나타냈다.

실시예 2

실시에 1과 같은 장치를 사용하여 단량체로서 1,3-부타디엔을 사용하고, 촉매로서 n-부틸 리튬을 단량체 100g당 0.050g의 비율(phm)로, 알렌 화합물로서 1,2-부타디엔을 촉매 1몰당, 0.9몰을 사용하여 연속중합을 실시하였다.

단량체는 20중량 %의 n-헥산 용액으로 하고, 단량체, 촉매 등 모두 반응기 저부로부터 평균 체류 시간이 40분간으로 되도록 청량 펌프로 공급하였다. 1기째에 있어 내온이 135℃로 되도록 자켓으로 조절하였다. 1기째의 출구의 중합율을 GC로 측정하여 부타디엔 중합율 99%를 얻는다. 무니 점도(ML-1)을 무니점도계로 측정하여 ML 90이었다. GPC로 측정한 Mw는 52만이었다.

또한, 중합체 용액을 2기째에 연속적으로 도입하고, 2기째에 있어 테트라 글리시딜 메타크실렌 디아민 0.070phm(공급 촉매에 대하여, 1.0당량)을 연속적으로 첨가하고, 내온을 100℃로 되도록 조절하여 커플링 반응을 실시하였다. 2기째의 출구로부터 나온 중합체 용액은 산화 방지제로서 2,4-디-t-부틸-p-크레졸을 첨가하고, 방향족 오일을 37.5phr첨가한 후 스팀 스트리핑에 의하여 탈 용매를 실시하여 100℃열 로울로 건조함으로써 유전 중합체를 얻는다. 이를 평가 시료 F라 한다. 폴리머의 분석치를 제2표에 나타낸다.

평가 시료 F를 사용하여 실시에 1과 같은 방법으로 배합물을 얻고, 이를 가황하여 각 물성을 측정하였다. 각 물성은 제3 표에 나타냈다.

#### 비교예 2-1~2-2

평가용의 시료의 제조는 제2표에 나타낸 방법으로 실시한 점을 제외하고 실시에 2와 같은 방법에 의하였다. 얻어진 고무를 평가 시료 G~H라 한다.

제2표에 의하여, 본 발명의 실시예인 1분자 중에 디글리시딜 아미노기를 2개 함유하는 4관능 화합물을 사용한 스티렌-부타디엔 자유 공중합체의 실시에 1과 종래의 4관능 커플링제를 사용한 비교예 1-1 및 1-2와 비교하면, 본 발명의 실시예 1은 가장 ML-C 및 OEML가 높고 커플링 효율이 높음이 명백하다. 비교예 1-3은 평균 7.5관능성의 커플링제로서 가장 ML-C 및 OEML은 높게 되어 있으나, 분자량 분포가 퍼져서 평균 분자량도 올라가지 못하고 있다.

실시에 2와 비교예 2-1 및 2-2는 폴리부타디엔의 예인 상기 스티렌-부타디엔 자유 공중합체의 경우와 같다.

제3표에 의하여, 본 발명의 실시예인 특정한 관능 화합물을 커플링된 스티렌-부타디엔 자유 공중합체의 시료 A는 비교예인 시료 B~E와 비교하여 가공성, 뚫 스킵드 성능과의 발란스 면에서 인장 강도, 고온 반발 탄성, 발열성에 있어 극히 뛰어남이 명백하다. 또 본 발명의 실시예인 폴리부타디엔의 예인 시료 F는 비교예인 시료 G~H와 비교하여 같이 극히 뛰어난 성능이다.

이상의 실시에 및 비교예의 결과로부터 본 발명에 관한 디엔계 중합체는 종래의 방법에서 얻어진 중합체에 비하여 가공성 등의 균형을 포함하여 극히 뛰어난 성능을 가지며, 본 발명에 관한 디엔계 중합체를 사용한 가황 고무는 특히 타이어 트레트를 중심으로 하는 타이어 용도에 적합하므로 공업적 의의는 크다.

#### [표 2]

	실시예 1	비교예-1	비교예-2	비교예-3	비교예-4	실시예 2	비교예-1	비교예-2
공급단량체조성 Bd/St중량비	82/18	82/18	82/18	82/18	82/18	100/0	100/0	100/0
ML-1(ML <sub>1-4</sub> <sup>100℃</sup> )	85	85	85	85	85	90	90	90
다관능화합물	테트라글리 시딜-1,3- 비스아미노메 틸시클로헥산	4 염화규소	아디핀산 디에틸	에폭시화(1) 액체폴리 부타디엔	사용하지 않음	테트라글리 시딜메타크 실렌디아민	4 염화규소	아디핀산 디에틸
다관능화합물피드량 (phm)	0.065	0.030	0.036	0.171	-	0.070	0.033	0.039
상동(당량/축매)	0.95	0.95	0.95	0.95	-	1.0	1.0	1.0
ML-C(ML <sub>1-4</sub> <sup>100℃</sup> )	150	145	129	152	-	150	142	125
OEML( <sub>1-4</sub> <sup>100℃</sup> )	65	63	55	67	38	67	63	55
결합스티렌중량 %	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5			
Mw(×10 <sup>4</sup> )	72	70	65	68	46	78	75	68
Mw/Mn	2.3	2.3	2.3	2.7	2.1	2.4	2.4	2.6
평가시료	A	B	C	D	E	F	G	H

.(1) 에폭시화액체폴리부타디엔

평균분자량 800, 옥시란산소함유량 6.5중량 %, 평균옥시란 산소부가율 7.5몰/몰

[표 3]

시 료	A	B	C	D	E	F	G	H	SBR1712
배합물 무니점도 $ML_{1+4}^{100^{\circ}C}$	92	86	83	89	67	97	91	89	52
로울 가공성	우	우	우	우	량	량	량	량	량
인장강도 $kgf/cm^2$	233	228	225	225	210	195	185	190	230
류프케반발탄성(상온)%	42	41	42	41	41	45	44	44	32
류프케반발탄성(70℃)%	58	56	56	57	54	60	57	56	51
웃리치발열(50℃) $\Delta T^{\circ}C$	32	35	35	34	38	31	36	36	41
엡스키드저항지수	88	87	87	86	86	73	73	73	100

### 실시에 3 및 비교예 3

#### 시료 3-A의 조제

교반기 및 자켓이 달린 10l의 반응기를 2기 직렬로 연결하고, 1기째의 반응기 저부로부터 정량 펌프를 사용하고, 부타디엔을 21g/min, 스티렌을, 9g/min, 시클로헥산을 120g/min극성화합물로서, 테트라메틸에틸렌 디아민을 0.027g/min촉매로서, n-부틸륨을 0.0105g/min 각각 연속적으로 공급하고 중합기내온을 105~110℃로 유지하였다. 중합기두부로부터 중합체 용액을 연속적으로 빼내어 2기째의 반응기에 공급하였다. 2기째의 반응기에는 활성중합체 1몰당 0.9당량에 상당하는 테트라 글리시틸메타크릴렌디아민을 0.0148g/min공급하고, 커플링 반응을 실시하였다. 중합 반응이 안정한 후의 1기째를 나온 커플링 전의 중합체의 무니점도( $ML_{1+4}, I, 100^{\circ}C$ )는 90, 커플링 후의 무니점도( $ML_{1+4}, C, 100^{\circ}C$ )는 160이었다. 커플링 후의 중합체용액에 중합체 100중량부당 37.5중량부의 방향족 오일과 1중량부의 BHT를 첨가한후, 용매를 제거하였다. 얻어진 유전중합체(시료 3-A)의 무니점도( $ML_{1+4}, 0E, 100^{\circ}C$ )는 62, 스티렌 함유량은 30중량 %, 부타디엔부분의 미크로구조는 시스-1,4 결합 29%, 트랜스-1,4 결합 41%, 비닐결합 30%이었다. 또 DSC에 의한 유리전이 온도는 -42℃, GPC에 의하여 측정된 분자량 분포( $M_w/M_n$ )는 2.30이었다. 또 GPC의 곡선은 분자량 분포가 한무더기임을 나타내 있었다.

오존분해물의 GPC로 부터 구한, 단리 스티렌은 전 스티렌에 대하여 72중량 %이고, 장쇄블록스티렌은0.5중량 %이었다.

그리고, DSC에 의한 유리전이 온도의 측정은 승온측정 10℃/min 측정하였다.

#### 시료 3-B의 조제

교반기 및 자켓이 달린 30l의 반응기에 부타디엔을 2520g, 스티렌을 1080g, 시클로헥산을 14400g, 에트라하이드로푸란을 50g사입하고, 온도를 40℃로 유지한 후 촉매로서 n-부틸리튬을 1.44g 가하고 중합을 개시하였다. 중합종료후 커플링제로서 활성중합체당 0.7당량에 상당하는 1.43g의 테트라글리시틸-1,3-비스아미노시클로헥사산을 첨가하여 커플링 반응을 시켰다. 커플링 전의 중합체의 무니점도( $ML_{1+4}, I, 100^{\circ}C$ )는 85커플링 후의 무니점도( $ML_{1+4}, C, 100^{\circ}C$ )는 117방향족 오일 37.5phr첨가한 유전중합체의 무니점도( $ML_{1+4}, 0E, 100^{\circ}C$ )는 53이었다. 얻어진 중합체(시료 3-B)의 스티렌 함유량은 30중량 %, 부타디엔 부분의 미세구조의 시스-1,4 결합 29%, 트랜스-1,4-결합 40%, 비닐결합 31%, 유리전이온도 -42℃.  $M_w/M_n$ 은 1.60이었다.

또한, 제4표에 나타낸, 시료 (3-C)~(3-J)는 시료 3-A 또는 시료 3-B을 얻은 것과 같은 중합 방법에 의하여 얻어진 중합체로서 각각의 특성치를 제4표에 나타냈다.

제4표에 나타낸 시료중에서 시료 (3-A), (3-B), (3-F), (3-H), (3-J)는 본 발명의 범위의 중합체 시료(3-C)~(3-E) 시료 (3-G)는 비교를 위한 중합체, 시료 L, M은 시판의 중합체이다.

그리고, 시료(3-C), (3-D)는 본 발명의 범위밖의 커플링 방법에 의하여 얻어진 중합체이며, 시료(3-E) 커플링 반응에 의하여 얻지 않은 중합체이며, 시료(3-G)는 TGAMH를 공급 리튬에 대하여 0.07당량 공급한 것이며, 시료 (3-J)는 TGAMH를 공급 리튬에 대하여 0.4당량 공급한 것이다.

다음에, 제5표에 나타낸 배합처분으로서, 반바리 믹서로 혼련한 후, 가황프레스로 160℃× 20분 가황하여, 시험편을 얻고, 배합물의 가공성의 판정 및 가황물 물성을 측정하여 제6표에 나타내는 결함을 얻다. 그리고, 실시예 및 비교예에 있어 각 종 측정은 다음 방법에 의하여 행하였다. 또, 특히 기재가 없는 것은 실시예 1과 같이 행하였다.

[표 4]

	실시예		비교예			실시예	비교예	실시예		비교예	
	3-1	3-2	3-1	3-2	3-3	3-3	3-4	3-4	3-5	3-5	3-6
	시료 3-A	시료 3-B	시료 3-C	시료 3-D	시료 3-E	시료 3-F	시료 3-G	시료 3-H	시료 3-J	시료 L	시료 M
커플링후 무니점도 ( $ML_{1+4}$ , C)	160	117	150	168	-	110	107	90	140	-	-
커플링전 무니점도 ( $ML_{1+4}$ , I)	90	85	90	85	120	40	90	60	104	-	-
$ML_{1+4}$ , C/ $ML_{1+4}$ , I	1.78	1.38	1.67	1.92	-	2.75	1.18	1.50	1.35	-	-
다관능화합물	TGMDA	TGAMH	$SiCl_4$	EPB	-	TCMDA	TGAMH	TGMDA	TGAMH	-	-
스티렌함유량(중량%)	30	30	30	30	30	31	30	30	40	35	23.5
부타디엔부분의비닐결합량(%)	30	31	30	31	30	30	29	30	18	16	16
Mw/Mn	2.3	1.6	2.4	2.8	2.1	2.5	2.0	2.4	2.6	3.1	3.2
유전 무니점도(오일 37.5phr)	62	53	61	69	50	47	49	40	55	52	47

TGMDA : 테트라글리시딜메타실렌디아민

TGAMH : 테트라글리시딜-1,3-비스아미노메틸시클로헥산

$SiCl_4$  : 염화규소

EPB : 에폭시화액상폴리부타디엔

TGMDA : 테트라글리시딜메타실렌디아민

TGAMH : 테트라글리시딜-1,3-비스아미노메틸시클로헥산

$SiCl_4$  : 염화규소

EPB : 에폭시화액상폴리부타디엔

시험방법

로울 가공성 : 시험용 6인치 로울을 사용하여 로울에의 권취성 조작의 용이성에 의하여 측정 로울온도60℃, 회전비 1 : 1.2, A가 최량이고, D가 최악 바깥할때 및 정착이 심하고, 조작이 곤란한 경우를 D로 하였다.

JIS반발탄성 : JIS-K-6301에 준하여, 시료를 60℃로 가열한 측정.

내마모성 : 피코마모시험기를 사용하여 측정 표준 조성물을 100으로한 지수를 표시.

-10℃경도 : JIS-A경도계를 사용하여 측정.

[표 5]

유전폴리머	137.5부
방향족기름	12.5부
카본블랙 N220*3	85부
아연화	5부
스테아린산	2부
노화방지제 810NA	1부
왁스	2부
가황촉진제 CZ	1.2부
유황	2.4부
합 계	248.6부

\* 1 카본블랙 N22 :

옥소흡착량=121mg/g

디부틸프탈레이트흡유량=114ml/100g

[표 6]

	실시예 3-1	실시예 3-2	비교예 3-1	비교예 3-2	비교예 3-3	실시예 3-3	비교예 3-4	실시예 3-4	실시예 3-5	비교예 3-5	비교예 3-6
시 료 명	시료 3-A	시료 3-D	시료 3-C	시료 3-D	시료 3-E	시료 3-F	시료 3-G	시료 3-H	시료 3-J	시료 L	시료 M
배합물 무니점도 ( $ML_{1+10}, 100^{\circ}\text{C}$ )	83	80	78	83	80	74	89	75	85	77	73
로울 가공성	A	A	D	C	C	A	D	A	B	C	B
인장강도(kgf/cm <sup>2</sup> )	220	223	221	225	213	210	225	213	225	230	225
JIS반발탄성(60 $^{\circ}\text{C}$ , %)	43	44	42	41	41	42	42	42	44	41	43
헷스키드 저항(지수)*1	108	108	108	106	108	108	106	107	107	108	100
긱리치 발열( $\Delta T, ^{\circ}\text{C}$ )	44	43	46	44	43	46	45	47	45	47	47
내마모성(지수)*2	85	86	79	84	78	75	80	80	86	85	100

\*1, \*2

헷스키드 저항 내마모성은 비교예 3-6의 측정치로 100으로한 지수로 표시.

숫자가 클수록 양호

제6표의 결과에 의하여 가공성이 양호하고, 뛰어난 가황물 물성을 갖는 조성물로 하기 위하여는 본 발명에서 나타낸 커플링 반응의 한정 및 폴리머 구조의 한정이 필요함이 명백하며, 이를 만족하지 못하는 시료를 사용한 경우에는 성능상의 결점이 나타난다.

#### 실시에 4 및 비교예 4

제7표에 나타낸, 본 발명의 범위내의, 시료 N S 및 비교를 위한 시료 V, 제4표에 나타낸 시료 L 및 M을 사용하고, 제8표에 나타낸 배합의 가황물을 같이 조제하여, 가공성의 판정 및 가황물 물성을 측정하여 제9표에 나타낸 결과를 얻다.

이 결과로부터 본 발명에서 한정되는 범위의 시료를 사용함으로써, 동일 뚫시키드 저항의 시료에 비하여 가공성 및 가황물 물성의 밸런스가 양호하고 타이어트렛에 적합한 조성물이 얻어짐이 명백하다.

[표 7]

	실 시 예						시 판 풀 리 머			
	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	시료 U	시료 V	시료 X	시료 Y
	시료 N	시료 O	시료 P	시료 Q	시료 R	시료 S				
커피링후 무니점도 (ML <sub>1+4</sub> , C)	130	132	128	135	125	130	-	-	-	-
커피링전 무니점도 (ML <sub>1+4</sub> , I)	80	77	85	76	88	79	52	-	65	45
NL <sub>1+4</sub> C/ML <sub>1+4</sub> , I	1.63	1.71	1.51	1.78	1.42	1.65	-	-	-	-
다관능화합물	TGMDA	TGMDA	TGMDA	TGMDA	TGMDA	TGMDA	-	-	-	-
스티렌함유량(중량%)	25	17	40	20	52	3	23.5	0	-	0
부타디엔부분의 비닐결합량	20	10	13	38	15	30	16	13	-	-
Mw/Mn	2.5	2.3	2.6	2.1	2.5	2.4	3.2	2.5	-	2.8
유전무니점도 (오일 37.5phr)	54	57	50	51	48	56	-	40	-	-
비 고							유화중합 비유전 SBR <sup>*1</sup>	저시스유전 BR <sup>*2</sup>	천연고무 RSS 3號	고시스 BR <sup>*3</sup>

\*1 SBR 1502(일본합성고무)

\*2 디엔 531(아사히가세이)

\*3 JSR BR 01(일본합성고무)

유전폴리머	137.5부
방향족기름	2.5부
카본블랙 N339*2	75부
아연화	3부
스테아린산	2부
노화방지제 810NA	1부
가황촉진제 NS	1.4부
유황	2부
합 계	224.4부

\* 2 카본블랙 N339 :

옥소흡착량=90mg/g

디부틸프탈레이트흡유량=1200ml/100g

[표 9]

\*1,\*2 뽕스키드저항 내마모성은 비교예 4-2의 측정치를 100으로한 지수로 표시, 숫자가 클수록가.

실시에 5 및 비교예 5

제10표에 나타낸 바와 같은 고무상 중합체의 블렌드물을 사용한 조성물을 실시예 3과 같은 방법에 의하여 얻고, 가공성, 가황물 물성을 측정하여, 제10표에 나타낸 결과를 얻다.

그리고 시료 3-A, L 및 M은 제4표, 시료 N,O,U,X 및 Y는 제7표 참조.

제10표에 나타낸 바와 같이, 본 발명에서 한정하는 중합체를 소정의 범위내에서 사용함으로써, 가공성 및 가황물 물성의 밸런스가 양호한 조성물이 얻어진다.

[표 10]

			실시예 5-1	비교예 5-1	실시예 5-2	비교예 5-2	실시예 5-3	비교예 5-3	실시예 5-4	비교예 5-4	비교예 5-6
배 합 료	중합체 (I)	시료명 양(중량부)	3-A 96.25	L 96.25	N 60	M 60	N 40	M 40	O 80	M 60	U 100
	중합체 (II)	시료명 양(중량부)	V 30	V 30	X 20	X 20	X 40	X 40	X 20	X 20	-
	중합체 (III)	시료명 양(중량부)	-	-	Y 20	Y 20	U 20	U 20	-	V 20	-
	카본블랙 N339		70	70	65	65	60	60	70	70	65
	방향족 기름		3.75	3.75	2.5	2.5	5	5	0	7.5	25
	로울가공성		A	C	A	B	A	A	A	A	A
	인장강도(kgf/cm <sup>2</sup> )		245	253	257	263	272	276	240	243	240
	JIS반발탄성(70℃, %)		59	55	65	60	61	58	63	59	55
	뽕스키드저항(지수)*2		103	103	90	90	94	93	91	91	100
	긱리치발열(ΔT, ℃)		35	39	32	35	34	37	35	38	40
능	내마모성(지수)*3		103	103	140	140	120	116	150	144	100

\*1기타의 배합제

아연화 3부

2부

스테아린산 810NA 1부

노화방지제 1.8부

유황 1.2부

노화방지제 CZ

\*2, \*3 뚝키드 저항 내마모성은 비교예 5-6의 측정을 100으로한 지수로 나타낸다.

숫자가 클수록가.

실시에 6 및 비교예 6

제11표에 나타낸 카본블랙 및 기름을 다량으로 함유하는 배합의 조성물을 얻고, 가공성 및 가황물 물성을 평가하여, 제12 표에 나타낸 결과를 얻다.

제12표의 결과에 의하여 명백한 바와 같이, 본 발명에서 한정하는 중합체를 사용함으로써 가공성 및 가황물 물성의 양호한 고무조성물을 얻을 수가 있다.

[표 11]

유전폴리머	137.5부
방향족기름	42.5부
카본블랙 N110*3	100부
아연화	5부
스테아린산	3부
노화방지제 810NA	2부
가황촉진제 CZ	1.8부
유황	2.5부
합 계	294.3부

\*3 카본블랙 N110:

옥소흡착량=145mg/g

디부틸프탈레이트흡유량=113ml/100g

[표 12]

	실시예 6-1	실시예 6-2	비교예 6-1	비교예 6-2
시료명	시료 3-A	시료 3-B	시료 L	시료 M
배합무니점도 (ML <sub>1+4</sub> , 100℃)	55	52	42	42
인장강도 (kgf/cm <sup>2</sup> )	186	183	192	195
JIS반발탄성 (60℃, %)	41	40	37	38
웬스키드저항(지수)* <sup>1</sup>	108	108	107	100
존리치발열(ΔT, ℃)	42	41	48	45
내마모성(지수)* <sup>2</sup>	82	82	85	100
-10℃, 경도 (JIS-A)	83	83	88	84
로울 가공성	A	A	D	B

\*1, \*2

웬스키드 저항 내마모성은 비교예 6-2의 측정치를 100으로한 지수로 표시.

#### 실시예 7

실시예 2와 같이 하여 폴리부타디엔을 제조하였다. 단 촉매로서, n-부틸리튬을 단량체 100g당 0.20g의 비율로 1,2-부타디엔을 촉매 1몰당 0.18몰을 사용하고 연속 중합을 행하였다. 단량체는 15중량%의 n-헥산용액으로하고, 1기째에 있어 내온이 100℃가 되도록 자켓으로 조절하였다.

또한, 중합체 용액을 2기째로 연속적으로 도입하고, 2기째에 있어 테트라글리시딜-1,3-비스아미노에틸시클로헥산 0.229phm(공급 촉매에 대하여 0.8당량)을 연속적으로 첨가하고, 내온을 100℃가 되도록 조절하여 커플링 반응을 행하였다. 2기째의 출구로부터 나온 중합체 용액에 산화방지제로서, 2,-디-t-부틸-p-크레졸을 첨가하고, 용매를 가열유지시켜서, 중합체를 얻다. 이를 평가시료 I로 한다.

얻어진 중합체의 무니점도(ML-C)는 ML

<sup>100℃</sup><sub>1-4</sub> 35이며, 25℃, 5중량% 스티렌용액 점도(SV)는 30cps이었다. 또, GPC에 의한 중량 평균 분자량 Mw은 13만이며, 분자량 분포

$$\overline{M}_w/$$

$\overline{M}_n$ 은 2.1로서 GPC의 곡선은 분자량분포가 한덩어리 임을 나타내고 있다.

다음에, 이 고무를 강인화제로서 사용하여 다음에 나타낸 괴상중합법에 의하여, HIPS을 제조하였다.

5중량부의 상기 평가시료 I을 스티렌 95중량부와 에틸벤젠 8중량부에 용해하고 또한, 스티렌에 대하여 0.05중량부의 벤조일퍼옥사이드와, 0.10중량부의 α-메틸스티렌 2량체를 첨가하고, 80℃에서 4시간, 110℃에서 4시간, 150℃에서 4시간,

교반하여 중합을 실시하였다. 또한 230℃전후에서 30분간 가열처리를 행하고 그후, 미반응 스티렌 및 에틸벤젠의 진공제거를 실시하여 폴리스티렌수지를 얻다. 이를 분쇄후, 압출기로 펠렛상으로하고, 사출성형하여 물성을 측정하였다. 그 결과를 제14표에 나타낸다.

비교예 7

평가용의 시료의 제조는 제13표에 나타난 방법에 의하여 실시한 점을 제외하고, 실시예 7과 같은 방법에 의하여었다. 얻어진 고무를 평가시료 7-J~7-L로 한다.

평가시료 7-J~7-L을 사용하여, 실시예 7과 같은 방법에 의하여 하이임팩트 폴리스티렌을 제조하고,각 물성을 측정하였다. 각 물성은 제14표에 나타냈다.

제14표에 의하여 본 발명의 실시예인 시료 I을 사용한 하이임팩트 폴리스티렌은 본 발명밖의 다관능화합물을 사용하여 제조한 폴리부타디엔시료, 7-J~7-L을 사용한 하이임팩트 폴리스티렌에 비하여 아이쥬 충격강도, 횡탄성율, 광택의 발런스가 뛰어나며, 특히 내충격성에 뛰어난이 인정된다. 또 본 발명의 실시예인 시료 I을 사용한 하이임팩트 폴리스티렌을 사출성형시의 금형을 부식함이 전혀 없었다.

[표 13]

	실시예 7	비교예 7-1	비교예 7-2	비교예 7-3
피드축매(phm)	0.20	0.20	0.17	0.14
다관능화합물	테트라글리시딜-1,3-비스아미노메틸시크로헥산	염화규소	아디핀산디에틸	에폭시화대두유(1)
다관능화합물 피드량(phm)	0.229	0.106	0.134	0.729
동상(당량/축매)	0.8	0.8	1.0	1.0
무니점도 (ML <sub>1+4</sub> , 100℃)	35	32	30	25
용액점도(cps)	30	30	35	34
$\overline{M}_w \times 10^4$ )	13	13	14	15
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2.1	2.2	2.2	2.5
평가시료	1	7-J	7-K	7-L

(1) ADK CIZER 0-130S : 평균 3관능성으로서 계산하였다.

[표 14]

시 료	I	7-J	7-K	7-L
고무입자경( $\mu$ )* <sup>1</sup>	0.92	0.87	1.25	0.81
아이쥬 충격강도* <sup>2</sup>	8.3	6.7	8.5	5.5
휨탄성율* <sup>3</sup>	23000	22600	21600	22800
광택* <sup>4</sup>	95	98	75	101

\*1) 전자현미경으로 측정 ; 단위 미크론

\*2) JIS K-7110(노치달린)에 의함 ; 단위는 kg.cr/cm

\*3) ASTM D-790에 의한 ; 단위는 kg/cm<sup>2</sup>

\*4) JIS Z-8741(입사각 60° )에 의함

#### 실시에 8

교반기 및 자켓을 갖는 스테인레스강제 반응기에 질소가스 분위기하에 있어, 스티렌 40중량부를 함유하는 시클로헥산 용액에 sec-부틸리튬 0.35중량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 중합한후, 1,3-부타디엔 60중량부를 함유하는 시클로헥산을 가하고, 70℃에서 2시간 중합하였다. 단량체는 25중량%의 농도로 공급하였다. 그후, 다관능화합물로서, 테트라글리시딜아미노디페닐메탄을 피드축매에 대하여, 1당량(1/4몰)공급하고, 70℃에서, 20분간 반응시켰다. 산화방지제로서 폴리머 100부당 2,4-디-t-부틸-p-크레졸(BHT)0.7부 및 트리스노닐페닐포스파이트(TNP)0.5부를 가하고, 용매를 가열제거하고 열가소성 탄성체인 스티렌함유량 40중량%의 (A-B)<sub>x</sub>구조의 블록공중합체를 얻다. 이를 평가시료 8-M로 한다.

다음에, 평가시료 8-M을 사용하여, 물성평가를 행하였다. 평가결과를 제15표에 나타낸다.

#### 비교예 8-1

다관능화합물로서, 4염화규소를 사용한 점을 제외하고, 실시예 8과 같이하여 커플링한 중합체를 제조하였다. 얻어진 중합체를 평가시료 8-N로 한다. 이를 실시예 8과 같이 평가하여 결과를 제15표에 나타낸다.

#### 비교예 8-2

다관능화합물로서 아디핀산디에틸을 사용한 점을 제외하고, 실시예 8과 같이하여 커플링한 중합체를 제조하였다.

얻어진 중합체를 평가시료 8-O로 한다. 이를 실시예 8과 같이 평가하여, 결과를 제15표에 나타낸다.

제15표에 의하여 명백한 바와 같이, 본 발명의 실시예인 시료 8-M은 본 발명 이외의 다관능화합물에 의한 커플링반응을 사용하여 제조한 시료 8-N, 8-O에 비하여, 특히 인장강도에 있어, 뛰어남이 인정된다.

[표 15]

	실시예 8 시료 8-M	비교예 8-1 시료 8-N	비교예 8-2 시료 8-O
강도(Hs(JIS))	90	89	87
300% Mo(kgf/cm <sup>2</sup> )	50	47	40
인장강도(kgf/cm <sup>2</sup> )	280	240	205
신도(%)	800	750	730

시험편 : 압축성형시트 2mm(두께)

측정방법 : JIS K 6301에 따름.

#### 실시예 9

교반기 및 자켓을 갖는 스테인레스강제 반응기에 질소가스 분위기하에 있어, 스티렌 75중량부를 함유하는 시클로헥산 용액에 n-부틸리튬 0.30중량부를 첨가하고, 70℃에서 1시간 중합한후, 1,3-부타디엔 25중량부를 함유하는 시클로헥산을 가하고, 70℃에서 2시간 중합하였다. 단량체는 25중량%의 농도로 공급하였다. 그후, 다관능화합물로서, 테트라글리시딜-1,3-비스아미노메틸시클로헥산을 공급축매에 대하여 1당량(1/4몰)공급하고, 70℃에서 20분간 반응시켰다. 산화 방지제로서 폴리머 100부당 2,4-디-t-부틸-p-크레졸(BHT)0.7부 및 트리스노닐페닐포스파이트(TNP)0.5부를 가하고, 용매를 가열 제거하고 열가소성 수지인스티렌 함유량 75중량%의 (A-B)<sub>x</sub>구조의 블록공중합체를 얻다. 이를 평가시료 9-P로 한다.

다음에, 평가시료 9-P를 사용하여, 물성평가를 행하였다. 물성평가는 인젝션성형에 의하여 얻은 시험편을 사용하여, 아이쥬트 충격시험을 행하였다. 또한 실린더 온도 200℃에서 30mm압출기에 의하여 리워크성의 테스트를 실시하였다. 결과를 제16표에 나타낸다.

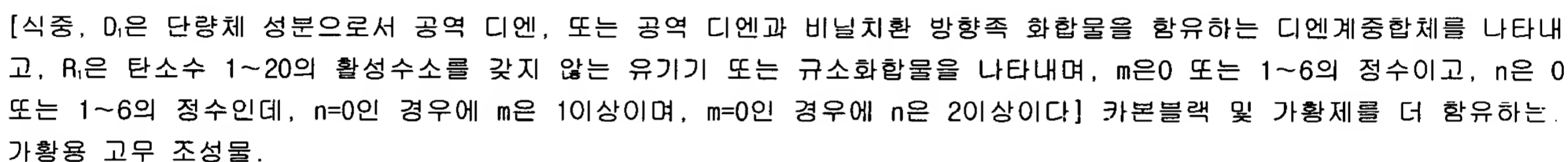
#### 비교예 9

다관능화합물로서, 4염화규소를 사용한 점을 제외하고, 실시예 9와 같이하여 커플링한 중합체를 제조하였다. 얻어진 중합체를 평가시료 9-Q로 한다. 이를 실시예 9와 같이 평가하여 결과를 제16표에 나타낸다.

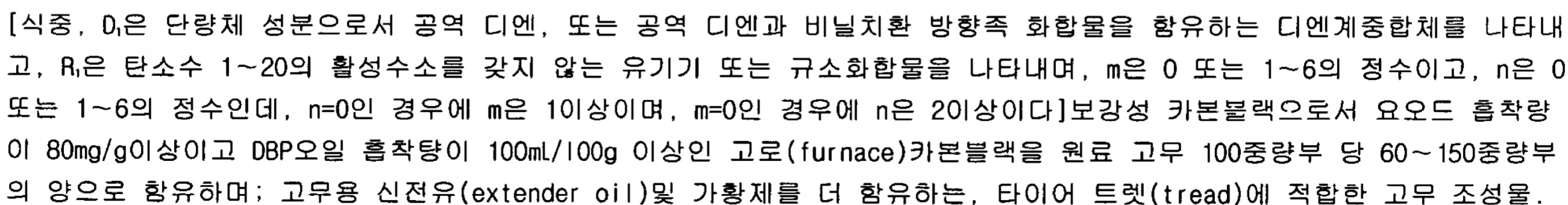
제16표에 의하여, 본 발명의 실시예인 시료 9-P는 본 발명이외의 다관능화합물을 사용하여 제조한 시료 9-Q에 비하여 아이쥬트 충격강도가 극히 뛰어나며, 또한 압출기로써 반복하여 이겨진 경우의 물성의 유지율도 대단히 뛰어나며, 본 발명의 커플링 효율이 뛰어나며, 그리고 커플링한 폴리머연쇄의 절단이 쉽사리 일어나지 않는다는 특징이 나타나 있다. 또 본 발명의 실시예인 시료 9-P는 사출성형시의 금형을 부식함이 전혀 없었다.

[표 16]

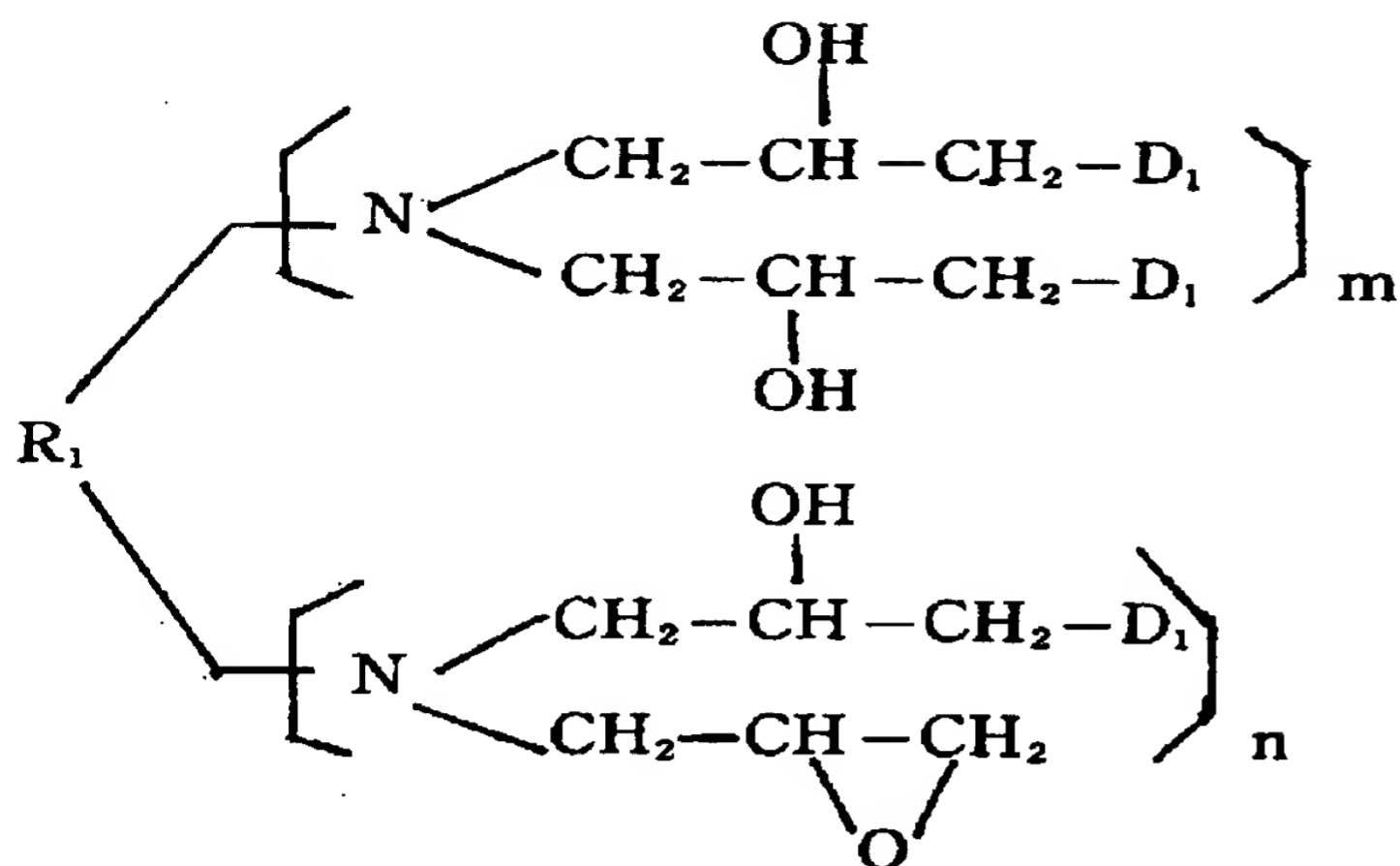




$\overline{Mw}/\overline{Mn}$ 이 1.4~3.0이고, 중량 평균 분자량이 50,000~1,000,000인, 다음 식으로 표시되는 고무상 폴리부타디엔 또는 고무상 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체를 원료 고무 중에 40중량% 이상 함유하고;



38



[식중, D<sub>1</sub>은 단량체 성분으로서 공역 디엔, 또는 공역 디엔과 비닐치환 방향족 화합물을 함유하는 디엔제중합체를 나타내고, R<sub>1</sub>은 탄소수 1~20의 활성수소를 갖지 않는 유기기 또는 규소화합물을 나타내며, m은 0 또는 1~6의 정수이고, n은 0 또는 1~6의 정수인데, n=0인 경우에 m은 1이상이며, m=0인 경우에 n은 20이상이다]

청구항 5. 제4항에 있어서, 리튬-탄소결합을 갖는 디엔계 중합체 R을 디글리시딜 아미노기를 함유하는 다관능 화합물에 의해 커플링하여서된, GPC에 의하여 측정되는 중량 평균 분자량이 10,000~1,000,000이며, 커플링 전후의 분자량이 비가 1.20이상인 디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 6. 제4항에 있어서, 디엔계 중합체가 공역 디엔중합체 또는 비닐방향족화합물과 공역 디엔과의 랜덤 공중합체인 디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 7. 제4항에 있어서, 디엔계 중합체가 비닐방향족화합물과 공역 디엔과의 블록 공중합체인 디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 8. 제7항에 있어서, 비닐방향족화합물과 공역 디엔과의 블록 공중합체가 열가소성 탄성체인 디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 9. 제7항에 있어서, 비닐방향족화합물과 공역 디엔과의 블록 공중합체가 열가소성수지인 디엔계 중합체의 제조방법.